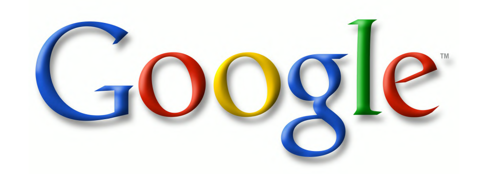
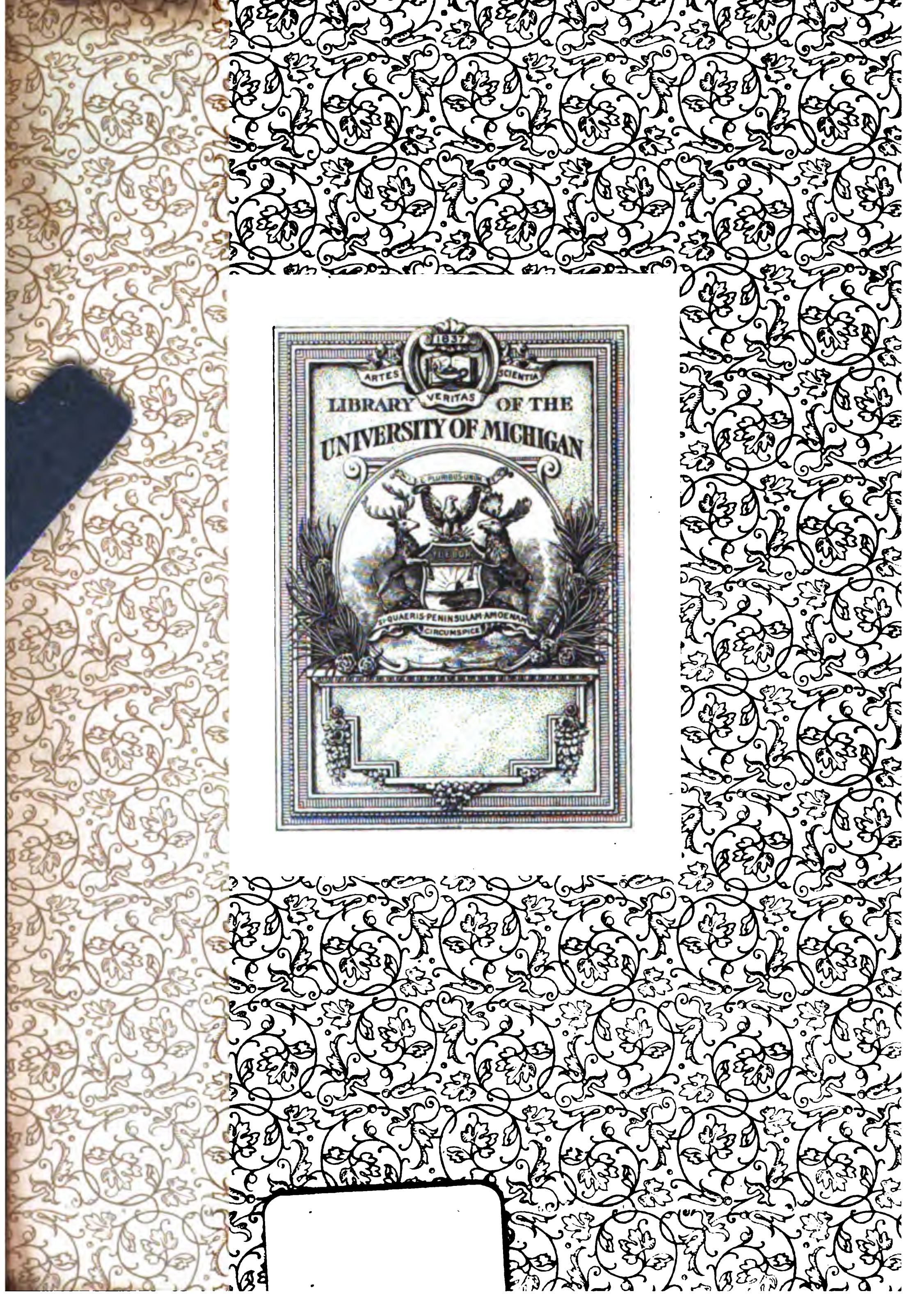
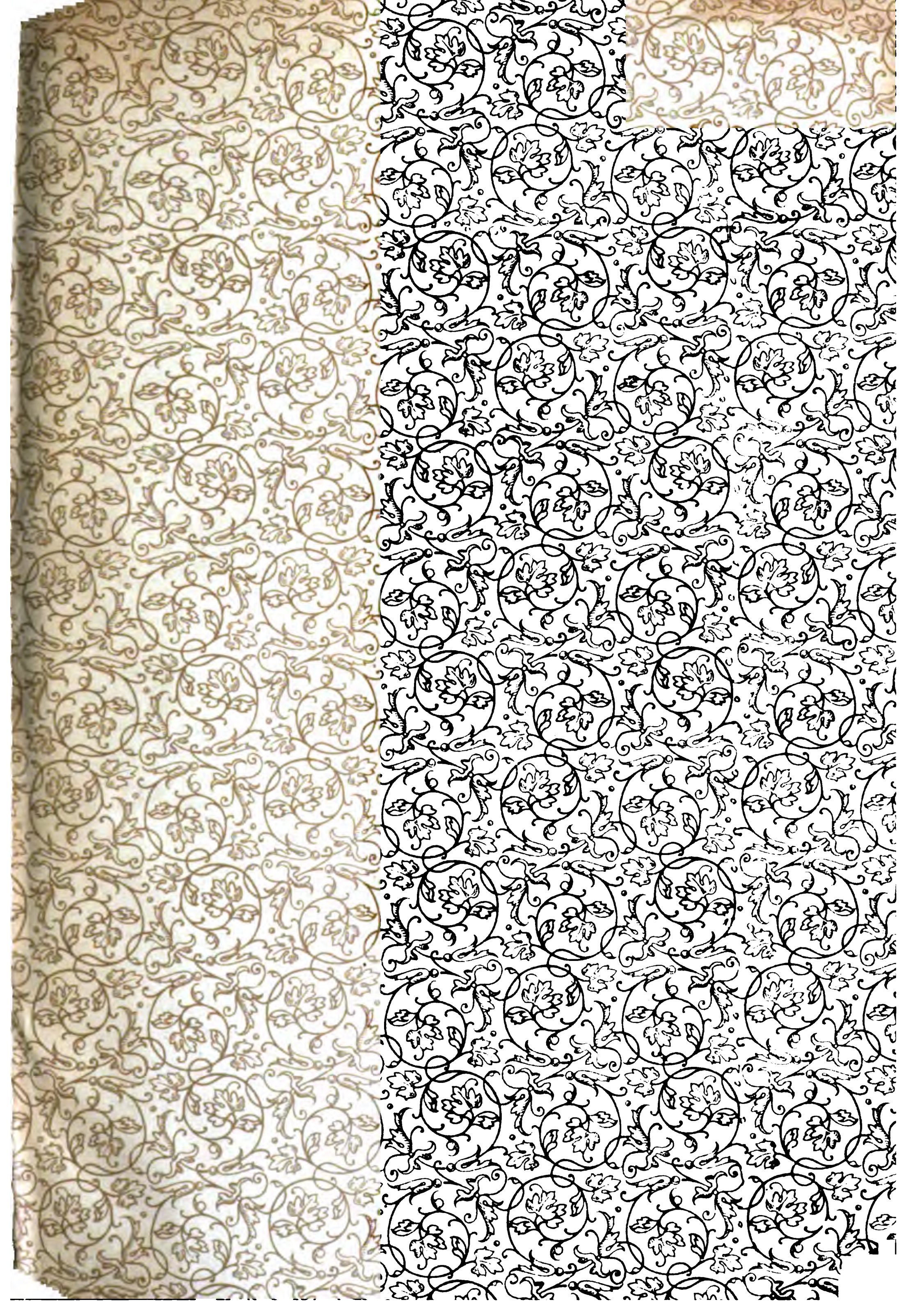
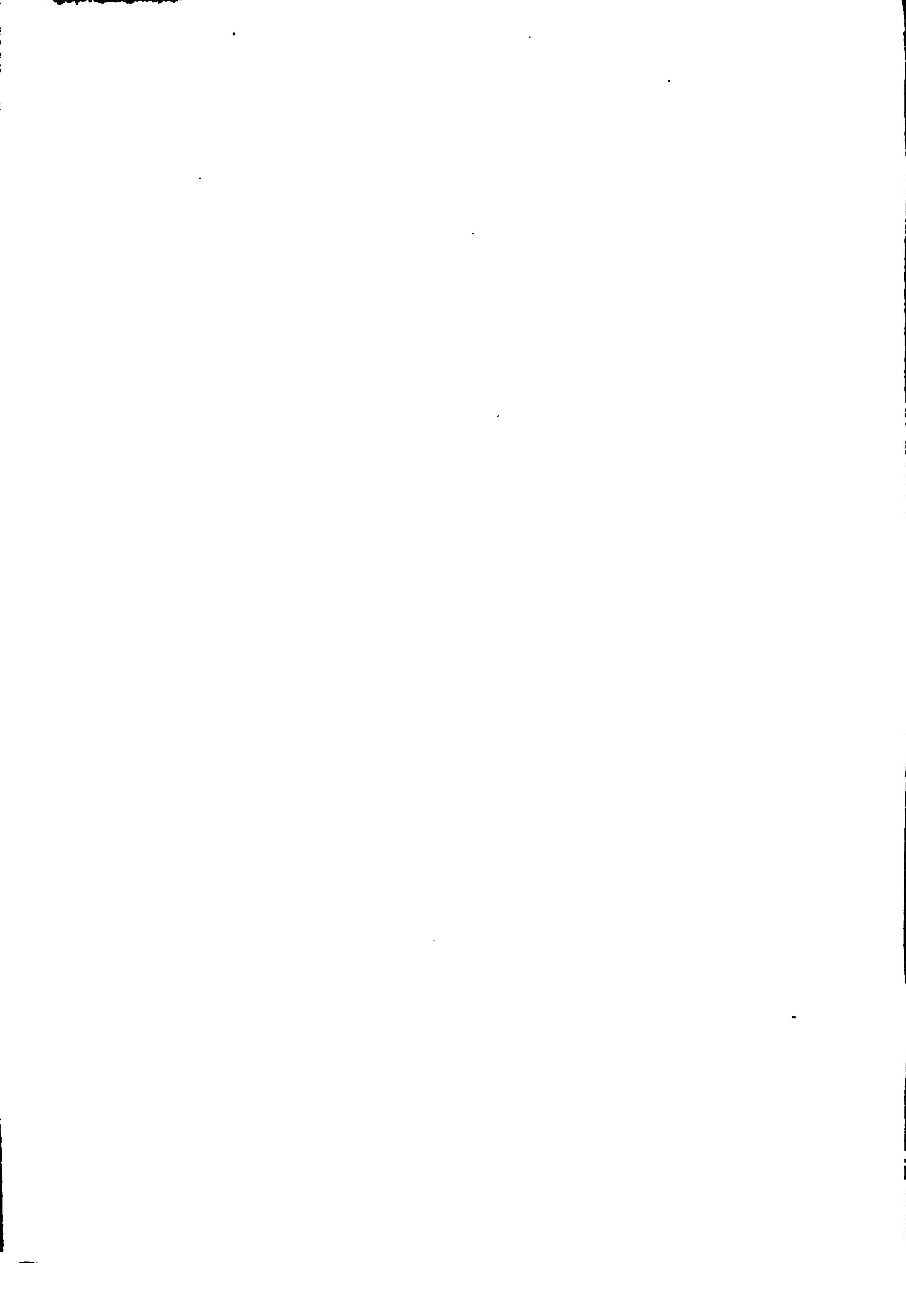




1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile
anderer Wissenschaften

Für 1895

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1902

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

G. Minunni

Für 1895

Erster Theil

Physikalische und anorganische Chemie ausschliesslich der anorganischen Analyse

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1902

Inhaltsverzeichnifs des ersten Theiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Atomtheorie und Anordnung der Elementes:

Seite

Stöchiometrie fester Körper. Löslichkeit:

Feste Lösungen. Suspensionen

Thermochemie:

Luminescenz:

Photochemie. Photographie:

Elektromotorische Kräfte:

Primärelemente:

Secundärelemente:

Technische Elektrolyse. Thermoelektrische Processe:

Chemisches Gleichgewicht:

Reactionsgeschwindigkeit:

Anorganische Chemie.

Apparate und Methoden.

Pumpen und Gebläse:

Gasapparate:

Thermometer. Pyrometer:

Stative. Filtriren. Rühren:

Vorlesungsversuche:

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff:

Halogene:

Argon:

Titan. Zirkon. Thor:

Zinn:

Metalle.

Allgemeines. Complexe Verbindungen:

Alkalien. Allgemeines:

Lithium. Cäsium. Thallium:

Magnesium:

Beryllium:

Calcium:

Strontium. Baryum:

Bor. Aluminium:

Blei:

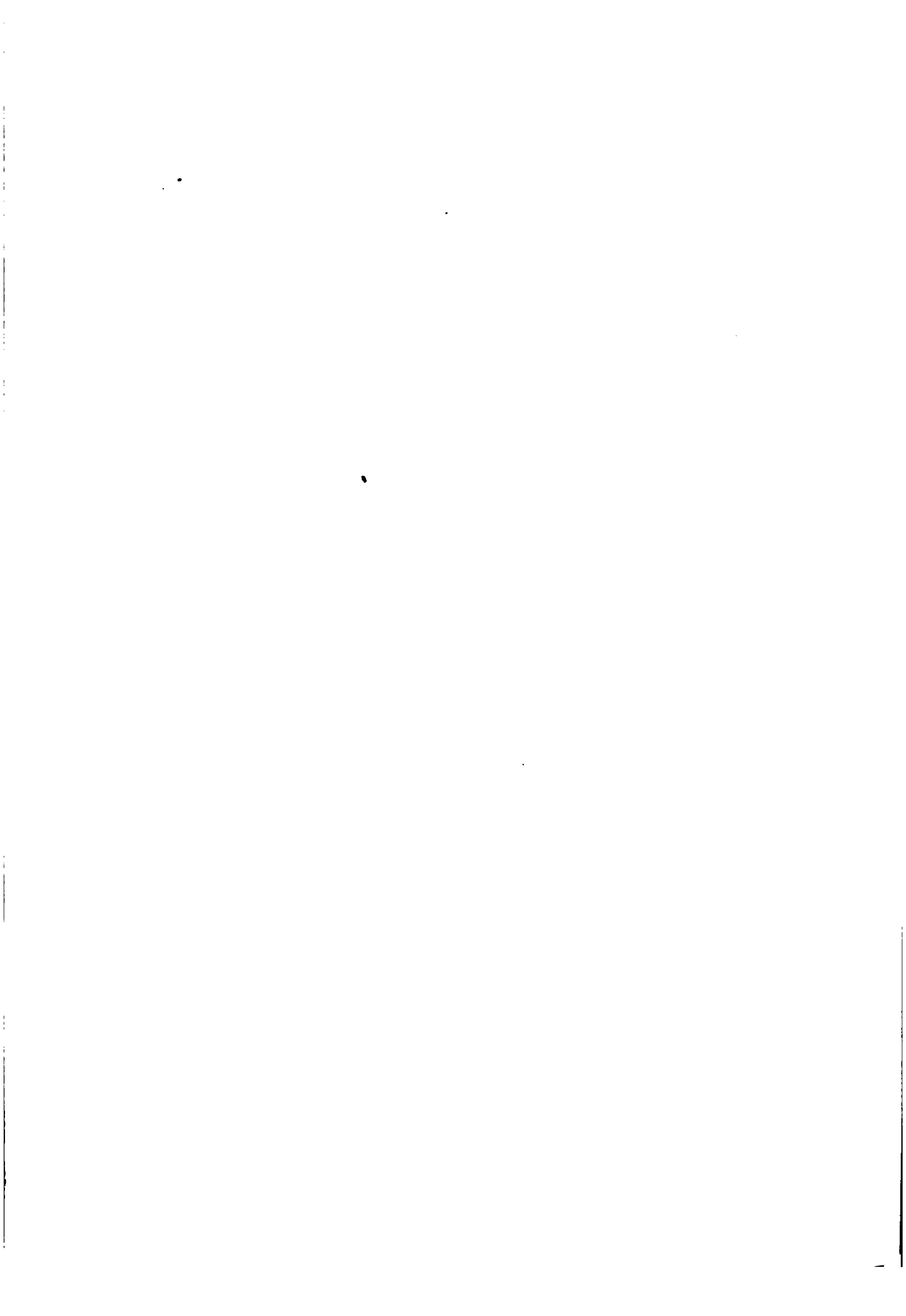
Kupfer:

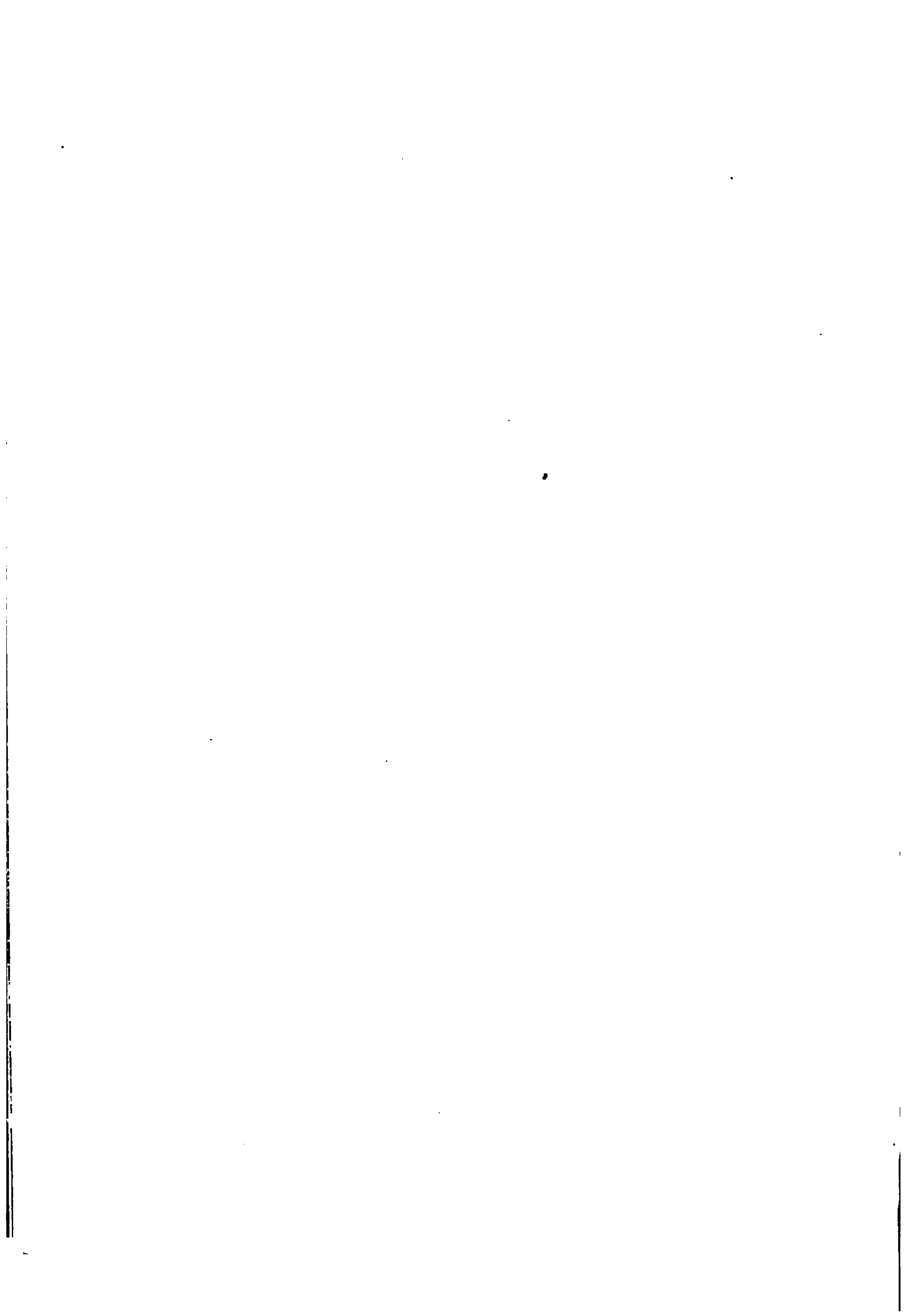
Quecksilber:

Silber:

Gold:

Platinmetalle:





Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomtheorie und Anordnung der Elemente.

W. Ostwald. Die Ueberwindung des wissenschaftlichen Materialismus [1]). — Als wissenschaftlichen Materialismus bezeichnet Verfasser die Anschauung, die die Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen auf die „Mechanik der Atome“ zurückführt. Diese mechanistische Weltansicht ist unhaltbar. — Die Bedeutung der Naturgesetze liegt in der Ermittelung von Invarianten. Eine derartige Invariante ist die Masse, mit der man alle die Eigenschaften, die an die Masse geknüpft sind, wie Gewicht, Raumerfüllung, chemische Eigenschaft, verband, wodurch der Begriff der Materie sich bildete. Damit ging das physikalische Gesetz von der Erhaltung der Masse in das metaphysische Axiom von der Erhaltung der Materie über. Diese hypothetische Erweiterung verlangte, dafs, wenn auch beispielsweise alle sinnfälligen Eigenschaften des Eisens und Sauerstoffs im Eisenoxyde verschwunden waren, diese beiden Elemente in dem entstandenen Stoffe nichtsdestoweniger vorhanden seien und nur andere Eigenschaften angenommen hätten. Diese Anschauung ist ein Nonsens, da ja Alles, was man von einem bestimmten Stoffe weifs, eben jene Eigenschaften sind. Um mit dem Begriff der ruhenden Materie die Darstellung der beständig sich verändernden Welt zu ermöglichen, mufste er durch einen anderen ergänzt werden; ihn fand Galilei im Begriff der Kraft, der constanten Bewegungsursache. Die Tragweite und Bedeutung dieses Begriffes zeigte sich im Newton'schen Gravitationsgesetz, das die mechanistische Naturauffassung begründet. Es ist jedoch noch nicht gelungen, alle die nicht mechanischen Vorgänge, wie die der Wärme, der Strahlung, der Elektricität, durch ein mechanisches System so darzustellen, dafs kein Rest bleibt. Wie vergänglich alle diese mechanischen Bilder oder Analogien sind,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 305—320.

zeigt Verfasser an den optischen Theorien: Das mechanische Bild Newton's wurde von der Schwingungstheorie Huygen's verdrängt, diese aber mufste bald der elektromagnetischen Theorie weichen; um dieser das gleiche Schicksal zu ersparen, hat Hertz in ihr nur ein System von sechs Differentialgleichungen gesehen. Aufgabe der Wissenschaft ist nicht, die Naturgesetze durch Gleichnisse anschaulich zu machen, sondern aufweisbare und mefsbare Gröfsen mit einander in bestimmte Beziehung zu setzen und zwar so unmittelbar, als es die Beschaffenheit unseres Geistes nur irgend erlauben will. Unsere Sinneswerkzeuge reagiren auf *Energieunterschiede* zwischen ihnen und der Umgebung. Das, was wir von der Materie wissen und aussagen, ist schon in dem Begriff der „Energie" enthalten. Mit dieser Gröfse läfst sich die Gesammtheit der Erscheinungen darstellen. Nur mit Hülfe der Energetik ist eine hypothesenfreie Wissenschaft möglich. *Op.*

W. Ostwald. Ueber physiko-chemische Mefsmethoden [1]). — Die ausführliche Arbeit giebt eine Uebersicht über die Fragen, welche durch physiko-chemische Methoden gelöst werden können, und über die Verfahren, welche dazu angewendet werden. Es wird gezeigt, wie durch diese Methoden häufig bessere Schlüsse über die Constitution von Verbindungen gezogen werden können, als dies die Chemie im älteren Sinne vermochte. Die physikochemischen Methoden können nicht nur der Chemie, sondern auch verwandten Gebieten, der Technik, der Physiologie u. s. w. weitreichende Entscheidungen ermöglichen, und es ist nur zu bedauern, dafs die Kenntnifs des physiko-chemischen Handwerkszeuges so wenig verbreitet ist. Bezüglich der Einzelheiten des lehrreichen Artikels, der im Auszuge kaum wiederzugeben ist, mufs auf das Original verwiesen werden. *Hz.*

Sir Henry E. Roscoe und Alexander Classen. Lehrbuch der anorganischen Chemie (Anorganischer Theil von Roscoe-Schorlemmer's „Ausführlichem Lehrbuch der Chemie" in zwei Bänden). Erster Band. Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 401 eingedruckten Holzstichen. 8°. XI u. 920 S. Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn, 1895. Preis 26 M. — Das ausführliche Lehrbuch von Roscoe-Schorlemmer, dessen Umfang im anorganischen und organischen Theil auf neun Bände von etwa je 1000 Seiten vorgesehen ist, ist schon hiernach und seiner ganzen übrigen Anlage nach nicht mehr als eigentliches Lehrbuch, sondern mehr als Handbuch oder als Zwischenstufe zwischen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 427—445.

beiden zu bezeichnen. Von einem Handbuch unterscheidet es sich hauptsächlich durch Fehlen der Literaturangaben und durch den lehrhaften Ton. Der vorliegende erste Band des anorganischen Theils ist von Classen bearbeitet. Die Zuverlässigkeit des Gebotenen ist dadurch allein schon genügend gewährleistet. Vielleicht hätte im Vergleich zum organischen Theil die anorganische Chemie etwas ausführlicher behandelt werden können, zumal die historische Einleitung und der von H. Baumhauer bearbeitete krystallographische Theil einen nicht unbeträchtlichen Theil des zur Verfügung stehenden Raumes einnehmen. Uebrigens sind gerade die historischen Notizen sowohl des allgemeinen wie des speciellen Theils von besonderem Werthe. Vortreffliche Zeichnungen erhöhen die Anschaulichkeit des Vortrages; besonders wird durch sie die Besprechung der technischen Processe und Producte wirksam erläutert. Das ganze Werk ist namentlich für diejenigen Chemiker von Wichtigkeit und Nutzen, denen die ausführlicheren Handbücher und die Zeitschriftenliteratur nicht zu Gebote stehen. Ihnen wird das Werk zur schnellen Ergänzung und Auffrischung des chemischen Wissens eine angenehmere Gelegenheit bieten, als die naturgemäfs meist trocken geschriebenen grofsen Handbücher, während zugleich ein weit reicheres Material geboten wird, als in den üblichen Lehrbüchern. *Bdl.*

F. Wald. Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze [1]. — Verfasser versucht die Atomhypothese und die stöchiometrischen Grundgesetze durch Erwägungen zu ersetzen, welche einerseits auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik gestützt sind, andererseits auf die Eigenthümlichkeiten der chemischen Untersuchungsmethoden Bedacht nehmen, d. h. er will die Eigenthümlichkeiten der chemischen Phasensysteme mit Hülfe der Thermodynamik zur Ableitung des Gesetzes der constanten und multiplen Proportionen verwerthen. Bei der bisher geübten Arbeitsweise der Chemiker wird aus der Anzahl der noch veränderlichen Phasen auf die Anzahl der unabhängigen Bestandtheile geschlossen. Hierbei tritt schon deutlich hervor, dafs der Chemiker nur bei unabhängig variabler Temperatur, unabhängigem Druck und willkürlichen Mischungsverhältnissen der ursprünglichen Stoffe arbeitet, während sehr wohl auch Phasensysteme möglich sind, in welchen einige von diesen Gröfsen oder auch alle abhängige Werthe besitzen. Weiter wird das Gebiet dadurch eingeschränkt, dafs der Chemiker „chemisch reine", „beständige", „wohl charakterisirte"

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 18, 337—375.

Substanzen sucht. Die Phasen von variabler Zusammensetzung werden ignorirt, jene von constanter Zusammensetzung speciell studirt. Es werden daher alle Kräfte, welche irgendwie die Zusammensetzung einer Verbindung beeinflussen können, so lange variirt, bis die Variation auf die Zusammensetzung wenigstens einer Phase ohne Einflufs bleibt. In dem Satz, dafs die Zustandsgleichungen der chemischen Präparate unter einander in gewissen Beziehungen stehen müssen, liegt das Fundament einer ganz neuen Auffassung der Chemie, nach der sie blofs als ein Zweig der allgemeinen Gibbs'schen Phasenlehre erscheint. Auf Grund dieser Lehre sucht Verfasser mathematisch unter der Voraussetzung der von einander unabhängigen Zustandsgleichungen die Gesetze der multiplen Proportionen, der Gasvolumina und specifischen Wärmen zu entwickeln. *Op.*

C. J. Hansen. Eine Reform in chemischen, physikalischen und technischen Rechnungen [1]. — Verfasser macht einige Vorschläge, die dahin zielen, bei chemischen und physikalischen Rechnungen eine einheitliche Bezeichnungsweise auf internationaler Grundlage herbeizuführen. *Op.*

G. Paul Drofsbach. Ueber periodische Intensitätsschwankungen der Schwere und ihr Einflufs auf Atomgewichtsbestimmungen [2]. — Wird ein Metallkonus von überaus stumpfem Scheitelwinkel mit einem Quecksilberhorizonte in Berührung gebracht, so müssen die geringsten Niveauschwankungen dieses Konus einem Quantitätsstrome die denkbar verschiedensten Widerstände bieten. Für den Versuch wurde der Konus an eine Metallfeder gehängt. Der Widerstand änderte sich von Morgen bis Abend. Durch Auflegen von Gewichten wurde die Differenz der Schwerewirkung ausgeglichen und somit direct bestimmt. Die Differenz zwischen Morgen und Abend scheint 0,008 g pro 100 g zu betragen. Dies weist auf eine Geschwindigkeit der Schwerebewegung von 380 bis 400 Millionen Meter hin. Der Unterschied zwischen Mitternacht und Mittag scheint etwas gröfser zu sein, so dafs das Maximum der Schwerewirkung auf Mitternacht und Morgen zu fallen scheint. *Op.*

B. Galitzin. Ueber die Molekularkräfte und die Elasticität der Moleküle [3]. — Zur Ermittelung der Wechselwirkung der Moleküle untersucht Verfasser unter der Annahme, dafs ein strahlendes Molekül, welches Licht, also elektromagnetische

---

[1] Chem. News 71, 163—164. — [2] Chemikerzeit. 19, 1383—1384. — [3] N. Petersb. Akad. Bull. [5] 3, 1—53.

Schwingungen aussendet, als ein sehr kleiner Resonator aufzufassen ist, in welchen ungedämpfte Schwingungen stattfinden, die elektromagnetischen Vorgänge in zwei wenig von einander entfernten Resonatoren und überträgt die erhaltenen Resultate auf molekulare Gebilde. Auf Grund der entwickelten Gleichungen kommt Verfasser zu Resultaten, von denen folgende für die kinetische Gastheorie wichtige mitgetheilt seien: Die kinetische Energie der rotirenden Bewegung der Moleküle kann im Vergleich zu der der fortschreitenden vernachlässigt werden. Die Gröſse der Molekularkraft muſs schneller als das reciproke Quadrat der Entfernung abnehmen. Das Wirkungsgesetz der Molekularkräfte ist im Allgemeinen ein sehr complicirtes. Für sehr kleine Entfernung der Moleküle geht die anziehende Molekularkraft in eine abstoſsende über. Für gröſsere Entfernung der Moleküle ziehen sich dieselben nach dem Newton'schen Gesetze an. Die abstoſsenden Kräfte ändern sich mit der Entfernung rascher, als die anziehenden. Die Moleküle kommen nie zur wirklichen Berührung. Die scheinbare Elasticität der Moleküle erklärt sich als eine Folge der charakteristischen Eigenschaften der elektromagnetischen Molekularkräfte, für sehr kleine Entfernungen aus anziehenden in abstoſsende überzugehen. Die Undurchdringlichkeit und Untheilbarkeit der Atome lassen sich von diesem Standpunkte aus mit der diesen Eigenschaften scheinbar widersprechenden Elasticität der Atome vollständig vereinigen. *Op.*

F. W. Clarke. Bericht der Atomgewichtscommission über das Jahr 1894[1]. — Der Bericht besteht aus einem Referat über Neubestimmungen von Atomgewichten, die während des Jahres 1894 veröffentlicht wurden. Am Schlusse des Berichtes giebt Verfasser eine Tabelle der Elemente mit den revidirten Atomgewichten. Hierbei ist O = 16 als Grundlage gewählt, doch hofft Verfasser im nächsten Jahre zu H = 1 zurückkehren zu können. *Op.*

J. Thomsen. Bemerkenswerthe Beziehung zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente. Rationelle Atomgewichte[2]. — Verfasser hat auf Grund der Untersuchungsresultate von Stas für die von Stas verglichenen Elemente Werthe berechnet, die mit den Beobachtungen besser als die von Stas berechneten übereinstimmen.

Ag	Cl	Br	J	S	Pb	K	Na	Li	N
104,9299	35,4494	79,9510	126,3556	32,0606	204,9042	39,1507	23,0543	7,0307	14,0396

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 201—212. — [2]) Bull. de l'Acad. Roy. des Sciences et des Lett. de Danemark 1894.

Setzt man nicht, wie bei dieser Berechnung, O = 16,00, sondern O = 16,0122, so erhält man Atomgewichte, die sich auch von ganzen Zahlen und beim Chlor von 35,5 um Werthe unterscheiden, die nahezu ganze Vielfache von 0,012 sind. Diese Atomgewichte nennt Verfasser rationelle und die Factoren, um deren 0,012-faches sich dieselben von ganzen Zahlen unterscheiden, sind:

O	S	C	N	Ag	Pb	Fe
16,012	32,084	12,012	14,048	108,012	207,060	56,060
1	7	1	4	1	5	5

K	Na	Li	Cl	Br	J
39,180	23,072	7,036	35,476	80,012	126,952
15	6	3	—2	1	—4

Mit Ausnahme des Schwefels sind die Factoren bei den elektronegativen Elementen klein und bei den elektropositiven, mit Ausnahme des Silbers, grofs. Der Verfasser sucht diese Regelmäfsigkeit damit zu erklären, dafs die Atome aus einfachen Multiplen der gleichen Ursubstanzen und aufserdem aus einer gewissen Menge Elektricität bestehen, die, wenn auch die Erde geladen ist, eine vermehrte oder bei gleicher Ladung eine verringerte Anziehung der Atome bewirken. *Op.*

Karl Seubert. Zur Geschichte des periodischen Systems[1]). — Es wird von einem wieder aufgefundenen Schriftstück Mittheilung gemacht, welches das Verdienst Lothar Meyer's um die Ausgestaltung des periodischen Systems der Elemente beweist. Der von ihm herrührende Entwurf eines Systems der Elemente, niedergeschrieben spätestens im Sommer 1868, also ein Jahr ehe Mendelejeff's erste Abhandlung über diesen Gegenstand erschien, enthält bereits 52 Elemente. *Op.*

F. P. Venable. Eine alte amerikanische Anordnung der Elemente[2]). — Verfasser macht auf eine Anordnung der Elemente aufmerksam, die von Dr. L. K. Gibbes im Jahre 1875 nach Ansicht des Verfassers ohne Kenntnifs der Arbeiten von Mendelejeff und Lothar Meyer veröffentlicht wurde. Durch die Tabelle soll die Gruppirung der Elemente, ihr chemischer Charakter, ihr Atom- sowie Aequivalentgewicht und elektrochemisches Verhalten erläutert werden. *Op.*

Lecoq de Boisbaudran. Bemerkungen über die Atomgewichte[3]). — Bezugnehmend auf seine Classification der Elemente,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 334—338. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 947—949. — [3]) Compt. rend. 120, 361—362.

welche ihm schon früher beim Gallium und beim Germanium von grofsem Nutzen gewesen, bespricht Verfasser die Stellung des *Argons* in dieser Classification. Er rangirt das Argon in eine Familie von Elementen, von denen bisher noch kein Vertreter bekannt war. Diese Familie würde Nichtmetalle mit nachstehenden Atomgewichten: 20,0945; 36,40 ± 0,08; 84,01 ± 0,20 und 132,71 ± 0,15 aufweisen, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 annimmt. Es müfsten achtatomige Elemente sein, denen die Fähigkeit fehlt, sich mit anderen Elementen zu verbinden. Die ersten beiden Elemente dürften häufiger, die letzten beiden nur selten in der Natur anzutreffen sein. Das Element 36,40 mufs flüchtiger sein als Schwefel, das Element 20,0945 flüchtiger als Sauerstoff. Die Elemente 84,01 und 132,71 dürften flüchtiger sein als Selen bezw. Tellur. Auch Rayleigh und Ramsay haben, wie Verfasser nach Abschlufs dieser Arbeit anführt, eine achte Reihe im periodischen System angenommen, um das Argon unterzubringen. *Tr.*

Lecoq de Boisbaudran. Classification der chemischen Elemente [1]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs er bereits in einer früheren Veröffentlichung die Existenz von Elementen mit dem Atomgewicht 3,9 und 20 vorausgesagt hat, ehe noch Ramsay nachgewiesen hatte, dafs das Helium 3,9 mal schwerer als Wasserstoff sei. Besitzen Argon und Helium das Atomgewicht 40 und 7,8, so lassen sie sich nur schwer in ein chemisches System einreihen. — Nach des Verfassers Classification der Elemente giebt es in jeder natürlichen Gruppe ein Element, das die charakteristischen Eigenschaften der Gruppe in sich vereinigt und als Mittel- und Knotenpunkt der Gruppe anzusehen ist. Derartige typische Elemente sind: Ca, K (?δ), Cl, S, P, Si, Al. Das unbekannte Element ?δ gehört zur Gruppe des Argons. Die genannten Elemente bilden insofern die Mittelpunkte der einzelnen Reihen, als sie die obere Grenze der Vermehrung des Atomgewichtes um 16 und die untere Grenze der Vermehrung um 48 bilden. Das vom Verfasser aufgestellte System umfafst acht Gruppen:

					η	Bi	Pb	Tl
	Ba	Cs	ζ	I	Te	Sb	Sn	In
	Sr	Rb	ε	Br	Se	As	Ge	Ga
Knotenpunkte	Ca	K	δ	Cl	S	P	Si	Al
	Mg	Na	γ	Fl	O	N	C	Bo
	Be	Li	β	α				
	H	H	H	H	H	H	H	H

[1]) Compt. rend. 120, 1097—1103.

In diesem System enthält jede Familie eine gleiche Anzahl von Elementen. Die Classification ist auf Grund der Hypothese aufgestellt, dafs alle Elemente aus Theilchen zusammengesetzt sind, deren Gewicht höchstens $^1/_{198}$ von dem des Wasserstoffs beträgt. Trotzdem es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die Elemente in einander zu verwandeln, bilden sich unter dem Einflufs unbekannter Kräfte und der Zeit immer neue Elemente. — In einer beigefügten kurzen Notiz bestätigen Friedel und Moissan, dafs Boisbaudran ihnen bereits früher die Zahlen 20 und 3,9 als Atomgewichte von Argon und Helium mitgetheilt habe. *Op.*

C. J. Reed. Eine Voraussagung der Entdeckung von Argon [1]). — Veranlafst durch die Veröffentlichung von Boisbaudran weist Verfasser darauf hin, dafs er bereits vor zehn Jahren eine Anordnung der Elemente auf Grund ihrer Werthigkeit und ihrer Atomgewichte gegeben hat, nach der sich das Vorhandensein von Elementen mit dem Atomgewicht 20 und 3,7 voraussagen liefs. *Op.*

F. Rang. Das periodische System [2]). — Verfasser erinnert an seine früher veröffentlichte Anordnung der Elemente, in der nicht nur für Argon (Atomgewicht = 13, Werthigkeit = 3), sondern auch für andere „halbvergessene“ Elemente, wie Davium, Uralium, Norwegium, Austriacum, Ilmenium u. s. w., Platz vorhanden ist. *Op.*

W. W. Andrews. Die Stellung des Argons im periodischen System [3]). — Die Curven für Atomvolumen und Schmelzpunkt hat Verfasser in dem leeren Raum zwischen Wasserstoff und Lithium fortgesetzt. Er fafst das Argon als ein Supraberyllium auf, dessen Atomgew. 1,5 beträgt und dessen Molekül aus 28 At. bestehe. *Op.*

Edwin A. Hill. Argon, Prout's Hypothese und das periodische Gesetz [4]). — Argon gehört im periodischen System zwischen Fluor und Natrium und nicht in die Nähe von Calcium. Es besitzt das Atomgewicht 20. Das Verhältnifs der specifischen Wärmen, 1,66, ist kein Beweis für die Einatomigkeit der Moleküle. Nur wenn die Moleküle bei ihrem Zusammenprallen in directe Berührung gelangen, mufs man die Moleküle für einatomig halten. Wie aber Maxwell gezeigt hat, kann man auch annehmen, dafs die Moleküle vor dieser Berührung durch eine Art von Repulsivkraft geschützt bleiben. Beim Chlor, dessen Atome nicht so fest an einander haften, wie die des Sauerstoffs, ist das Verhältnifs der specifischen Wärmen kleiner, als beim Sauerstoff; bei dem inactiveren Argon zeigen die beiden Atome, die noch enger an ein-

[1]) Chem. News 71, 213—214. — [2]) Daselbst 79, 201—202. — [3]) Daselbst 71, 235. — [4]) Sill. Am. J. [3] 49, 405—417.

ander liegen, noch geringere Neigung zur Rotation, da die Moleküle vor directer Berührung bewahrt bleiben. Am Schlusse macht Verfasser darauf aufmerksam, dafs in Folge der Löslichkeit von Argon in Wasser der bis jetzt angenommene Werth für das Verhältnifs von H : O = 1 : 15,879 vielleicht falsch sei und bei Berücksichtigung der Löslichkeit wahrscheinlich den Werth 1 : 16 ergeben werde. *Op.*

Edwin A. Hill. Einige nachträgliche Bemerkungen über Argon und Helium [1]). — Verfasser bespricht, ohne irgendwie neues experimentelles Material zu liefern, alle die Gründe ausführlich, die für die Zweiatomigkeit des Argons sprechen. *Op.*

Henry Wilde. Helium und seine Stellung in der natürlichen Classification der elementaren Stoffe [2]). — Die Linien D_3 zeigen bei dem irdischen Helium und bei dem aus der Chromosphäre verschiedenen Abstand. Ebenso wie die rothe Linie im Spectrum des Thalliums durch die *C*-Linie des Wasserstoffs meist verdeckt wird, so sind die verschiedenen Angaben über den Abstand der D_3-Linien vielleicht auf die Beimengung fremder Gase, verschiedenen Druck und verschiedene Temperatur zurückzuführen. — Helium wurde dargestellt durch Erhitzen eines Uran und Zirkon führenden Sandes. Der Einflufs des Druckes und der Temperatur wurde in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Glasrohr beobachtet. Die Linien D_3 rücken aus einander, wenn Druck und Temperatur zunehmen. Bei 15 bis 26 Zoll Druck sind die D_3-Linien ebenso weit von einander entfernt, wie die Natriumlinien. Die Entfernung zwischen den D_3-Linien ist aber kein Kennzeichen für die Identität des chromosphärischen und irdischen Heliums. Helium ist kein einheitliches Gas. Läfst man einen starken Inductionsstrom durch ein frisch gefülltes Vacuumrohr mit Helium einige Minuten gehen, so verschwindet die Linie 7066 aus dem Spectrum und tritt bei nachfolgender Aenderung in der Intensität der Entladung nicht mehr auf. *Op.*

Henry Wilde. Ueber die Stellung des Heliums in der Classification der elementaren Substanzen [3]). — Gladstone hat die beiden aus dem Cleveït erhaltenen Gase im periodischen System der Elemente in die Gruppe der Alkalien — zwischen Wasserstoff und Lithium — eingeordnet und zugleich behauptet, dafs die Differenzen der Atomgewichte der ersten Gruppe mit steigendem Atomgewicht wachsen. Verfasser beweist die Unrichtigkeit der letzteren Behauptung, indem er zeigt, dafs in der ersten Gruppe

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 50, 359—376. — [2]) Phil. Mag. 40, 466—471. — [3]) Chem. News 72, 291—292.

hinter Natrium die Differenzen constant 23, in der zweiten hinter Magnesium constant 24 betragen. *Op.*

J. H. Gladstone. Ueber die Stellung des Heliums in der Classification der elementaren Substanzen [1]). — Diese kurze Notiz sowie die Erwiderung von H. Wilde [2]) sind rein polemischer Natur, in denen keine neuen Thatsachen mitgetheilt werden. *Op.*

R. M. Deeley. Helium und Argon: Ihre Stellung unter den Elementen [3]). — Verfasser macht auf seine früheren Veröffentlichungen [4]) aufmerksam, in denen er eine vom periodischen System abweichende Anordnung der Elemente gegeben hatte. In der Publication von 1893 hatte Verfasser bereits hervorgehoben, dafs in seinem System ein freier Platz zwischen Wasserstoff und Lithium besteht. Diese Lücke ist jetzt durch die Entdeckung des Heliums ausgefüllt. *Op.*

J. Traube. Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente [5]). — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im Wesentlichen mit einer bereits veröffentlichten Untersuchung [6]) des Verfassers. *Op.*

Julius Thomsen. Systematische Gruppirung der chemischen Elemente [7]). — Die bisher übliche Anordnung der Elemente im periodischen System zeigt beträchtliche Mängel; so ist es besonders schwierig, für die Elemente der zahlreichen selteneren Erdarten einen dem Charakter des ganzen Systems angemessenen Platz zu finden; denn diese Körper sind nahe verwandt und ihre Atomgewichte schliefsen sich eng an einander. Verfasser giebt in einer Tabelle eine von der bis jetzt gebräuchlichen Anordnung wesentlich verschiedene Gruppirung der Elemente, die nach Ansicht des Verfassers die Verwandtschaft der Elemente in leicht übersehbarer Art darstellt. Die beiden ersten Gruppen, von denen jede zwei Reihen enthält, entsprechen ganz der üblichen Gruppirung, dagegen zeigt die Tabelle einen wesentlichen Unterschied in der Zusammenstellung der übrigen Elemente in eine Reihe, die mit dem elektropositiven Cäsium beginnt und mit dem den elektronegativen Gliedern entsprechenden Metallen, die vorläufig nur bis zum Wismuth bekannt sind, schliefst. Eine Theilung der Elemente dieser Gruppe in zwei oder mehrere Theile ist nach Ansicht des Verfassers nicht möglich, wenn man die Gruppirung unter Berücksichtigung von Valenz und elektrischem Charakter durchzuführen wünscht. *Op.*

Julius Thomsen. Ueber die muthmafsliche Gruppe inactiver Elemente [8]). — Im periodischen System der Elemente ändert sich

---

[1]) Chem. News 72, 305. — [2]) Daselbst, S. 317. — [3]) Daselbst, S. 297—298. — [4]) JB. f. 1893, S. 17; f. 1894, S. 5. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 77—80. — [6]) JB. f. 1894, S. 4. — [7]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 140—143. — [8]) Daselbst, S. 283—288.

in jeder Reihe von Elementen die Valenz mit steigendem Atomgewicht in der Weise, daſs sie mit Eins beginnt, durch ein Maximum hindurchgeht, um dann wieder zu Eins zurückzukehren. Mit dem wachsenden Atomgewicht ändert sich zugleich der elektrochemische Charakter des Elementes; jede Reihe beginnt mit einem stark elektropositiven Element und endet mit einem stark elektronegativen, während die mittleren Glieder schwächeren elektrischen Charakter besitzen. Dem stark elektronegativen Element der einen Reihe folgt, trotzdem das Atomgewicht nur um wenige Einheiten gestiegen ist, das stark elektropositive Anfangsglied der nächsten Reihe. Bei periodischen Functionen findet der Uebergang von positiven zu negativen Werthen und umgekehrt nur entweder durch Null oder Unendlich statt, im ersteren Fall ist der Uebergang allmählich, im letzteren plötzlich. Verfasser nimmt daher an, daſs der Uebergang von der einen Reihe Elemente zur nächsten durch ein Element stattfindet, dessen elektrischer Charakter durch $\pm \infty$ — d. h. indifferent — bezeichnet werden kann. Ebenso würde die Valenz eines solchen Elementes Null sein. Die vom Verfasser gegebene Anordnung[1]) der Elemente verlangt die Existenz von Elementen mit dem Atomgewicht 4, 20, 36, 84, 132, 212. Die Aenderung des elektrischen Charakters der Elemente, theils allmählich durch Null — innerhalb einer Reihe — und plötzlich durch $\pm \infty$ — am Ende einer Reihe —, sowie das Wachsen der Valenz von Null bis zu einem Maximum und Zurückkehren auf Null, veranlaſst den Verfasser, das elektrochemische Verhalten, sowie die Valenz als trigonometrische oder elliptische Functionen des Atomgewichts darzustellen, da bei diesen Functionen die gleichen Erscheinungen mit der wachsenden Gröſse des Bogens oder Winkels auftreten. So stellt er den allgemeinen Verlauf der Abhängigkeit des elektrochemischen Charakters vom Atomgewicht der Gruppe Lithium bis Chlor durch die Formel dar $e = cotang \frac{a - 4}{16} \pi$, worin a das Atomgewicht bedeutet. Für die Valenz gilt die Formel $v = 4 f \left(sin \frac{a - 4}{16} \pi\right)^2$, wenn f eine Function des Quadrats des Sinus bezeichnet, die für alle zwischen 36 und 4 liegenden Werthe von a das Steigen und Fallen der Valenz ausdrückt. Für die zweite und dritte Hauptgruppe der Elemente ergeben sich wahrscheinlich unter Aenderung der Constanten ähnliche Beziehungen. Zum Schluſs spricht Verfasser die

---

[1]) Vorstehendes Referat.

Hoffnung aus, „dafs das periodische System durch diese Ergänzungen eine Form erhalten hat, die eine künftige mathematische Behandlung des Problems wesentlich erleichtern wird“. *Op.*

J. W. Retgers. Ueber einige Aenderungen im periodischen System der Elemente[1]. — Bei der jetzt am meisten befolgten Lothar Meyer'schen Anordnung der Elemente nimmt man an, dafs in den Verticalreihen Isomorphismus oder wenigstens Gleichwerthigkeit und chemische Analogie zwischen den Elementen herrscht, dafs dagegen in den Horizontalreihen schroffe chemische Contraste sich zeigen. Eine Ausnahme bilden die Platinmetalle, die Fe-, Co-, Ni-Reihe und die zahlreichen Ceriummetalle, bei denen man im Zweifel ist, ob jedes in einem besonderen Fach unterzubringen oder ob jede dieser Gruppen in einem Fach zu vereinigen ist. Verfasser giebt letzterer Anordnung den Vorzug und zeigt, wie sich auch sonst noch dieses Verfahren im System anwenden läfst. Die bis jetzt gebräuchliche Anordnung hat hauptsächlich zwei Fehler. Vor Allem hat in ihr der Wasserstoff keinen Platz. Ferner ist eine der gröfsten Schwierigkeiten im periodischen System die Unsicherheit über die Isomorphie der Elemente. Die Schwierigkeit liegt in der Mehrwerthigkeit der Elemente und in dem daraus entstehenden Zweifel, welche Werthigkeit das Element als Element besitzt. Verfasser neigt zu der Ansicht, dafs die Werthigkeit und die Isomorphie der Metalle selbst mit der ihrer niedrigsten Oxydationsstufen übereinstimmen wird. Verfasser kommt so zu einer Anordnung der Elemente, die nur noch sechs Lücken aufweist.

I einwerthig	II einwerthig	III zweiwerthig	IV dreiwerthig	V vierwerthig	VI dreiwerthig	VII zweiwerthig
H	Li	Be	B	C	N	O
Fl	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	{Cr, Mn Fe, Cr, Ni}
—	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	{Mo, Ru Rh, Pd}
—	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
J	Cs	Ba	{La, Ce, Di Ln, Er, Ib}	—	Ta	{W, Os Ir, Pt}
—	{Au Hg Tl}	Pb	—	—	Bi	Th, U.

Op.

[1] Zeitschr. physik. Chem. 16, 644—654.

F. P. Venable. Eine veränderte Anordnung der Elemente im natürlichen System[1]. — Die jetzige Anordnung der Elemente im periodischen System bedeutet zwar einen grofsen Fortschritt gegenüber der ersten Anordnung Mendelejeff's aus dem Jahre 1869, doch ist auch sie noch unbefriedigend und für den Anfänger ungeeignet. Vor Allem läfst die Eintheilung in Perioden verschiedener Länge das ganze System gezwungen erscheinen; ferner ist in den Triaden Fe, Co, Ni, Cu u. s. w. eine anormale Stellung zugewiesen. Weiter sind in den Perioden von 17 Elementen, um den bekannten Elementen den richtigen Platz anweisen zu können, grofse Lücken vorhanden. So enthält z. B. die dritte grofse Periode nur 4, die fünfte gar nur 2 bekannte Elemente. Im ganzen periodischen System sind 64 bekannte Elemente und Lücken für 35 unbekannte Elemente erhalten. Die Grundlage der Anordnung, die der Verfasser vorschlägt, bildet allein der erste Satz Mendelejeff's, wonach die Eigenschaften der Elemente durch ihr Atomgewicht bestimmt sind. Die etwas schwierige Vorstellung der Functionen ist vereinfacht und die Periodicität untergeordnet. Alle nicht ganz zweifelhaften Elemente sind in die Tabelle eingeordnet, die für noch zu entdeckende Elemente Platz läfst, ohne von ihnen abhängig zu sein.

R_2O		RO		R_2O_2		RH_4 RO_2		RH_3 R_2O_5		RH_2 RO_2		RH R_2O_7				
Li	2	Be	2	B	1	C	2	N	2	O	3	F				
16		15		16		16		17		16		16				
Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		—	—	
16	46	16	41	17	43	20	44	20	44	20	47	20	45			
K	Cu	Ca	Zn	Sc	Ga	Ti	Ge	V	As	Cr	Se	Mn	Br	Fe	Co	Ni
46	45	47	47	45	43	42	45	43	45	44	47		47	46	47	48
Rb	Ag	Sr	Cd	Y	In	Zr	Sn	Nb	Sb	Mo	Te		J	Ru	Rh	Pd
48	89	50	88	50	91	50	84	88	90	88				87	88	88
Cs	Au	Ba	Hg	La	Tl	Ce	Pb	Ta	Bi	W				Os	Ir	Pt
						90				54						
						Th				U						

Die sieben Gruppenelemente an der Spitze zeigen in ihrem Atomgewicht einen Unterschied von zwei; sie können auch Brückenelemente genannt werden, da sie die einzelnen Gruppen mit einander verbinden. Darunter stehen sieben typische Elemente, deren Atomgewicht um etwa 16 gröfser ist und die die specifischen

[1] Amer. Chem. Soc. J. 17, 75—84.

Eigenschaften der Gruppen besitzen. Von diesen typischen Elementen zweigen je zwei Untergruppen ab, die meist aus Triaden bestehen, jedoch durch Entdeckung neuer Elemente beliebig verlängert werden können. In der siebenten Periode ist das Gruppenelement wie typische Element unbekannt; es kommt ihnen das Atomgewicht von 21 und 37 zu. *Op.*

J. Traube. Das atomare und molekulare Lösungsvolumen [1]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen [2]) über das molekulare Lösungsvolumen, womit Verfasser das Volum einer Lösung bezeichnet, welche ein Molekül einer Verbindung enthält, vermindert um das Volum des in der gleichen Menge Lösung enthaltenen Lösungsmittels, hat Verfasser für eine grofse Anzahl von Verbindungen, deren „Ionisationsgrad“ festgestellt werden sollte, specifische Gewichts- und Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt. Die Resultate der umfangreichen Untersuchung sind folgende: Die Elemente Wasserstoff, Lithium, Natrium, mono-Kupfer, Silber, mono-Gold und mono-Quecksilber haben gleiches atomares Lösungsvolumen. Das atomare Lösungsvolumen ist der dem molekularen Lösungsvolumen entsprechende Werth für die in der Verbindung enthaltenen Elemente. Die Elemente Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium bilden eine arithmetische Reihe, in welcher das atomare Lösungsvolumen mit wachsendem Atomgewicht um die mittlere Differenz von 10 Volumeinheiten ansteigt. Baryum und Strontium haben in den entsprechenden Verbindungen gleiches atomares Lösungsvolumen. Das atomare Lösungsvolumen des Baryums ist um einige Einheiten gröfser, als dasjenige des Calciums und Strontiums, deren Lösungsvolumen gleich oder annähernd gleich dem des di-Bleis ist. Verfasser vergleicht in gleicher Weise die Lösungsvolumina der meisten Elemente. Weiter wurde der Einflufs der Temperatur auf das Lösungsvolumen untersucht und es zeigte sich, dafs für niedere Temperaturen mit wachsender Temperatur eine Zunahme des molekularen Lösungsvolumens stattfindet, das bei einer bestimmten mittleren oder höheren Temperatur ein Maximum besitzt, oberhalb dessen mit zunehmender Temperatur eine Abnahme des molekularen Lösungsvolumens stattfindet. Der Einflufs des Lösungsmittels zeigt sich darin, dafs die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina eines gelösten Elektrolyten in zwei Lösungsmitteln im Allgemeinen um so gröfser ist, je gröfser der Unterschied der ionisirenden Kraft der beiden Lösungsmittel ist. In wässeriger Lösung haben die molekularen Lösungsvolumina

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 1—76. — [2]) JB. f. 1892, S. 158.

die gröfsten Werthe. Im Gegensatz zu den in seiner früheren Untersuchung gezogenen Schlufsfolgerungen kommt Verfasser jetzt zu dem Resultat, dafs die Mehrzahl der mit Krystallwassergehalt krystallisirenden Substanzen im Zustande der verdünnten Lösungen nicht krystallwasserhaltig sind. Das molekulare Lösungsvolumen ist eine durchaus additive Eigenschaft. Werden verwandte Elemente auf einander bezogen, so sind die Unterschiede der atomaren und molekularen Lösungsvolumina gleich den Unterschieden der Molekular- und Atomvolumina. Jedes Ion übt auf das Lösungsmittel bei gleicher Temperatur eine gleich starke Anziehung aus. Viele Elemente sind polyster, d. h. ihr Atom kann verschiedene Räume einnehmen. Volum- und Valenzwechsel sind meist aufs Engste mit einander verknüpft. *Op.*

Gustav Wendt. Ueber den Begriff Atomvolum als Schwingungsbezirk des Atoms und das natürliche System der Elemente[1]. — Verfasser hebt hervor, dafs schon lange vor Traube Schröder (1840) Elemente von gleichem Atomvolumen zusammengefafst hat. Traube betrachtet das Atomvolumen als eine fundamentale Constante jedes Elementes, während Verfasser gezeigt hat, dafs diese Gröfse beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, und dafs gerade der Wechsel des Atomvolums den Wechsel der Valenz erklären soll. Nach Traube müfste in die natürliche Gruppe H, Li, Na, einwerthiges Cu, Ag, einwerthiges Au und Hg wegen des gleichen Atomvolumens auch Wolfram eingereiht werden. Die von Traube aufgestellten Gruppen sind vollkommen willkürlich vereinigt. *Op.*

Holland Crompton. Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum[2]. — In Folge der engen Beziehung zwischen der molekularen (oder atomistischen) latenten Schmelzwärme ϱ und den Valenzen der in der Molekel enthaltenen Atome ist es möglich, aus den Valenzen eine Zahl ΣV abzuleiten, derart, dafs

$$\frac{\varrho}{T_0} = C \Sigma V$$

ist, worin T_0 den Schmelzpunkt in absoluten Temperaturgraden und C eine Constante bedeutet, die für alle Substanzen den gleichen Werth hat. Combinirt man weiter die Gleichung von Guldberg über die Dampfdruckerniedrigung vom Schmelzpunkt T mit der von Nernst über den osmotischen Druck einer Lösung,

[1] Deutsche Chemikerzeit. 1895, Nr. 26; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 339. — [2] Ber. 28, 148—149.

in welcher durch Hinwegnahme von dx Gramm des Lösungsmittels eine Volumänderung dv hervorgerufen wird, so erhält man

$$\frac{P}{T_0 - T}\frac{dv}{dx} = \frac{\varrho}{T_0} = C\Sigma V.$$

Nach dem Verfasser ist $\frac{dv}{dx}$ das Molekularvolumen, und das Lösungsmittel oder der Theil der Lösung, der sich beim Schmelzpunkt ausscheidet, ist das gelöste Salz, woraus eine Bestätigung des von Traube aufgestellten Satzes folgt, daſs der Valenzwechsel eines Elementaratomes meist mit einer Aenderung des Atomvolumens verbunden ist. *Op.*

C. T. Blanshard. Specifisches Volumen und die Genesis der Elemente[1]). — Verfasser will durch einen Vergleich des Ansteigens und Fallens der Atomvolume in den Horizontalreihen des periodischen Systems, sowie der Differenzen der Atomvolume in den natürlichen Gruppen mit der Aenderung der Molekularvolumina homologer Kohlenstoffverbindungen Analogien finden, um daraus über die Genesis der Elemente Beziehungen abzuleiten. Daſs ihm dies nicht gelungen ist, gesteht Verfasser am Schlusse selbst ein. *Op.*

R. M. Deeley. Brechungsäquivalente der Elemente und das periodische Gesetz[2]). — Verfasser zeigt, daſs die Brechungsäquivalente der Elemente Werthe ergeben, die gut zu der Anordnung der Elemente passen, die Verfasser in seiner von der gewöhnlichen Anordnung der Elemente abweichenden Tabelle des periodischen Systems getroffen hat. *Op.*

J. H. Gladstone. Specifische Brechung und das periodische Gesetz mit Bezug auf Argon und andere Elemente[3]). — Verfasser hat bereits früher gezeigt, daſs das specifische Brechungsvermögen der Metalle meist im umgekehrten Verhältniſs zu ihrem Verbindungsgewicht steht, und daſs das specifische Brechungsvermögen der Elemente im Allgemeinen eine periodische Function ihres Atomgewichtes ist. Rayleigh bestimmte das specifische Brechungsvermögen von Argon zu 0,158. Das Atomgewicht beträgt 19,94 oder 39,88. Ist das Atomgewicht 19,94, so ergiebt sich die Molekularrefraction zu 3,15. Gladstone ordnet daher nach dem specifischen Brechungsvermögen das Argon folgendermaſsen: C (specifisches Brechungsvermögen) = 0,417; N = 0,236; O = 0,194;

---

[1]) Chem. News 72, 230—231, 237—238. — [2]) Daselbst 71, 74. — [3]) Daselbst, S. 223—224.

F = 0,03; A = 0,158. Beträgt das Atomgewicht von Argon das Doppelte von 19,94, so mufs man es in die Nähe von Calcium setzen. — Durch neue Untersuchungen wurde das Gesetz, dafs das specifische Brechungsvermögen der einwerthigen Elemente der Quadratwurzel aus ihrem Atomgewicht proportional ist, bestätigt. Das Product der beiden Werthe liefert für die erste Reihe 1,3, für die zweite Reihe (der Erdalkalien) 1,4. Für die Halogene der siebenten Reihe gilt das Gesetz nicht. — Verfasser hat ferner in Gemeinschaft mit Hibbert gefunden, dafs das Brechungsvermögen von Salzen der metallischen Elemente in der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems bei Verdünnung steigt, während es in der achten Gruppe abnimmt. *Op.*

Julius Thomsen. Ueber die Farbe der Ionen als Function der Atomgewichte [1]). — Die Frage von Carea Lea [2]) nach der Abhängigkeit der Farbe der Ionen vom Atomgewichte läfst sich, wenn man die vom Verfasser vorgeschlagene Anordnung der Elemente zu Grunde legt, dahin beantworten, dafs nur die Ionen der mittleren Glieder der gröfseren Reihen farbig sind. *Op.*

C. T. Blanshard. Die Rolle der Atomwärme im periodischen System der Elemente [3]). — Aus einer Curve, in der als Ordinaten die Atomwärmen, als Abscissen die Elemente nach ihren Atomgewichten geordnet eingetragen sind, ergeben sich folgende Gesetzmäfsigkeiten: Von den einwerthigen Elementen zu den vierwerthigen nimmt die Atomwärme ab, um bis zu den siebenwerthigen wieder zu steigen. Diese Schwankungen sind am gröfsten bei den Elementen mit geringem Atomgewicht und werden um so kleiner, je mehr das Atomgewicht steigt. — Ferner ergeben sich aus einem Vergleich der Schmelzpunkte mit den Atomgewichten folgende Gesetze: In Gruppe I und II steigen Schmelzpunkt und Atomwärme mit fallendem Atomgewicht. In den übrigen Gruppen steigen mit wachsendem Atomgewicht entweder die Atomwärmen oder die Schmelzpunkte oder beide zusammen. — Die Volumwärme ändert sich in jeder Gruppe umgekehrt wie das Atomvolumen. Die Schwankungen der Volumwärme werden in den einzelnen Gruppen von den einwerthigen zu den siebenwerthigen Elementen geringer. In jeder Gruppe schwankt das specifische Gewicht mehr als die specifische Wärme. *Op.*

C. T. Blanshard. Der Schmelzpunkt der Elemente als ein Schlüssel zu ihrer Genesis [4]). — Nach den Untersuchungen

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 155. — [2]) Daselbst 9, 312. — [3]) Phil. Mag. 39, 106—115. — [4]) Chem. News 71, 285—286.

Baeyer's liegt der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen höher, als bei der nächst höheren homologen Verbindung mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffverbindungen. Aehnliche Regelmäfsigkeiten glaubt Verfasser in den Horizontalreihen des periodischen Systems gefunden zu haben. *Op.*

C. T. Blanshard. Siedepunkt und die Genesis der Elemente [1]). — Aus den unregelmäfsigen Differenzen, die die Siedepunkte der Elemente in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems zeigen, construirt Verfasser einige Gesetzmäfsigkeiten und sucht Beziehungen zu finden zu den Siedepunktsdifferenzen, die homologe Reihen organischer Verbindungen besitzen. *Op.*

C. T. Blanshard. Natürliche Gruppen und Kreuzanalogie [2]). — Verfasser weist auf das Gesetz der Kreuzanalogien hin, nach dem verschiedene Elemente im periodischen System zu den Elementen benachbarter Gruppen Analogien aufweisen. Diese Kreuzanalogie soll nach dem Verfasser besonders dann hervortreten, wenn das Atomgewicht des einen Elementes ein Multiplum des anderen beträgt. Als Beispiele der Kreuzanalogie führt Verfasser u. A. an: Mn und Cr in Manganaten und Chromaten; Mn und Cl in den Permanganaten und Perchloraten; Cr (= 52) und Al $\left(=\frac{54}{2}\right)$ in den Alaunen; Hg (= 2.100) und Ag (= 108); Cu und Ag; Fe, Co, Ni; Cr und Rh; Cd und Zn, Mg; Mo und W u. s. w. *Op.*

C. T. Blanshard. Löslichkeit als ein Schlüssel zur Genesis der Elemente [3]). — Aus einer Zusammenstellung der Löslichkeiten, die die Salze der verschiedenen Elemente in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems besitzen, schliefst der Verfasser auf folgende Gesetzmäfsigkeiten: Bei den metallischen Gruppen (Gruppe II und II_A der Eintheilung des Verfassers) steigt die Löslichkeit mit fallendem Atomgewicht. In der Gruppe I nimmt die Löslichkeit bis zum dritten Gliede ab und besitzt beim Cäsium ein zweites Minimum der Löslichkeit. In den nicht metallischen Gruppen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht zu. Verfasser ist der Ansicht, dafs die Nichtmetalle mehr complexer Natur sind und höher entwickelte Substanzen, als die Metalle darstellen, weil die Metalloide sich nur in complexen Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Benzol, lösen, während einfache

---

[1]) Chem. News 72, 299—301. — [2]) Daselbst 71, 39—40. — [3]) Daselbst, S. 187—188.

Stoffe (die Metalle) in einfachen Substanzen (Metalle oder Wasser) löslich sind. *Op.*

N. F. Deerr. Thermische Constanten der Elemente[1]. — Bezeichnet T den Schmelzpunkt in absoluter Temperatur, C den mittleren Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und dem Schmelzpunkt, S die mittlere specifische Wärme und L die latente Schmelzwärme, so ergeben sich für jede Gruppe im periodischen System folgende Beziehungen:

$$\left(T + \frac{L}{S}\right) C = const.; \; TC = const.; \; \frac{LC}{S} = const.;$$

Anomalien ergeben sich bei den Werthen für Gold und Quecksilber. *Op.*

N. F. Deerr. Notiz über die latente Schmelzwärme[2]. — Bezeichnet w die latente Schmelzwärme der Gewichtseinheit und S die specifische Wärme, so steht der Quotient $\frac{w}{S}$ bei Elementen mit gleicher Valenz zum absoluten Schmelzpunkt in constantem Verhältnifs. Hierfür giebt Verfasser einige Beispiele. *Op.*

M. Berthelot. Untersuchung über die Metalle, welche die Gegenstände aus Kupfer, Bronze, Zinn, Gold und Silber zusammensetzen, die durch Herrn von Morgan in den Gräbern von Dahchour entdeckt wurden oder aus dem Museum von Gizeh stammen[3]. — Die Veröffentlichung enthält eine Zusammenfassung der Untersuchungen des Verfassers über die Natur und die Herkunft der Materialien, die Veränderungen, die Kupfer- und Silbergegenstände in der Erde und die Kupfergegenstände in den Museen erleiden, über Ausblühungen, die sich an den Galerien von Dahchour befinden, sowie über Analysen der Metallgeräthe aus den Gräbern von Dahchour. *Op.*

Stöchiometrie der Gase.

Henri Moissan und Henri Gautier. Eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von Gasen[4]. — Die Methode soll bequem und schnell sein; eine Laboratoriumsmethode. Verfasser wägen einen tarirten, mit Hahn und Schliff versehenen Ballon, nach einander mit trockener Luft und dem zu untersuchenden

[1]) Chem. News 71, 303. — [2]) Daselbst, S. 314—315. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 4, 546—574. — [4]) Daselbst [7] 5, 568—573.

Gase bei gleichen äufseren Bedingungen gefüllt. Die Gewichtsdifferenz sei p, das Volumen v, der Druck h, die Temperatur t, die Dichte x, dann ist:

$$p = v(x - 1)\,0{,}001293\,\frac{h}{760}\,\frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Der Apparat, mit dem der Ballon gefüllt wird, besteht aus einer Gasbürette mit einem Niveaurohre und einem Dreiweghahn, der mittelst eines Heberrohres zu dem Gasreservoir führt. Ueber dem Dreiweghahne befindet sich ein Schliff zum Aufsetzen des Ballons. Während die Gase Temperatur annehmen, befindet sich die Luft in dem Wägegefäfse und darunter in der Bürette das zu untersuchende Gas, so dafs man den luftgefüllten Ballon nach der Wägung nur leer zu pumpen hat und die zweite Wägung gleich anschliefsen kann. Die Messung des Gases erfolgt nur in der Gasbürette; in den Ballon wird, wenn Unterdruck in ihm herrscht, trockene Luft eingeführt, bis der Atmosphärendruck erreicht ist. Die angegebenen Zahlen (H_2, N_2, CO_2, O_2) stimmen, abgesehen vom Wasserstoff und Stickstoff, bis auf $^1/_2$ Proc. mit den Werthen von Regnault, beim Stickstoff ist die Differenz 1 Proc. *W. A. R.*

Gustav Bauer. Ueber eine neue Methode zur experimentellen Bestimmung des specifischen Gewichtes von gesättigten Dämpfen [1]. — Man hat das specifische Gewicht gesättigter Dämpfe nach der Formel von Clapeyron berechnet:

$$\frac{\text{Verdampfungswärme}}{\text{Vol.}_{\text{Dampf}} - \text{Vol.}_{\text{Flüss.}}} = \text{mech. Wärmeäq.} \times \text{abs. Temp.} \times \frac{dp}{dt},$$

doch ist die Verdampfungswärme und die Aenderung des Dampfdruckes mit der Temperatur selbst beim Wasser für wenige Temperaturen genau genug bekannt, um die specifischen Gewichte auf 0,1 Proc. genau zu berechnen, wie Verfasser ausführlich nach Versuchen von Regnault, Frank und Wiebe zeigt. Directe Bestimmungen liegen von Fairbairn u. Tate, Herwig u. Wüllner vor. Die Werthe von Herwig sind falsch. Verfasser bestimmt den Gewichtsverlust, den ein spindelförmiger, 700 bis 1000 ccm grofser Wägekörper aus Kupferblech in den gesättigten Dämpfen erleidet [nach einer Idee von Lommel [2])]. Der Wägekörper taucht in einen mit doppeltem Dampfmantel umgebenen Kessel, der mit Dampf von Atmosphärendruck gespeist wurde. Condensation und Bewegung des Wägekörpers durch zu starkes Strömen des Dampfes wird durch besondere Vorrichtungen vermieden.

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 55, 184—212. — [2]) Daselbst 27, 144.

Verfasser giebt auch Apparate an, welche bei höheren und tieferen Drucken als dem jeweiligen Barometerstand zu arbeiten gestatten. Um den Druck zu variiren, macht Verfasser Messungen mit Wasserdampf in München (ca. 710 mm Druck), auf dem Wendelstein (ca. 620 mm) und auf dem Sonnblickgipfel (ca. 520 mm), aufserdem arbeitet er bei ca. 715 mm Druck mit Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Aethylalkohol, schwefliger Säure und Chloroform. Alle Zahlen werden auf 45° geographische Breite und Meereshöhe reducirt. Für Wasserdampf ergiebt sich die zwischen 520 und 725 mm Druck geltende Formel für das specifische Gewicht (Gramm : Cubikmeter) $\gamma_d = 0{,}8101 \cdot p$; der wahrscheinliche Fehler ist $^1/_3$ Proc. Bis 600 mm Druck stimmen die von Zeuner nach Regnault berechneten Werthe mit den Werthen des Verfassers ausreichend überein, oberhalb von 600 mm Druck geben die Regnault'schen Zahlen für die Verdampfungswärme erheblich zu kleine Werthe für das specifische Gewicht des Wasserdampfes. Die Uebereinstimmung mit den Zahlen von Fairbairn und Wüllner ist ziemlich gut. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes bezogen auf Luft von gleicher Spannung und Temperatur steigt mit steigendem Drucke von 0,630 bei 500 mm bis 0,650 bei 760 mm. Die Theorie erfordert 0,623. Der gesättigte Wasserdampf ist zu compressibel. Für die anderen Dämpfe stimmen die Werthe des Verfassers mit den von Zeuner nach Regnault berechneten gut überein, z. B.:

SO_2 mm Druck	nach Zeuner	nach Bauer
716	2,881	2,847
724	2,910	2,882

W. A. R.

Heinrich Biltz. Ueber die Bestimmung der Molekulargröfse einiger anorganischer Substanzen [1]. — Verfasser construirt einen neuen dreizehnfachen Gebläsebrenner, der es erlaubt, die Gebläseluft vorzuwärmen. Luft und Gas werden je einer einzigen Leitung entnommen. Die 13 Brenner sind an ihren Mündungen eng zusammengebogen. Die Luft wird mittelst zweier Verbrennungsöfen auf 600 bis 700° vorgewärmt; doch ist der durch die Vorwärmung erzielte Gewinn nur 75°. Das Gas läfst sich nicht vorwärmen, es zersetzt sich und drückt die Temperatur herunter. Die höchste erreichte Temperatur ist etwa 1740°. Als Ofen diente ein kleiner Perrot'scher Gasofen. Als Gefäfsmaterial ist Porcellan in diesen Temperaturen nicht zu verwenden; Verfasser benutzt Gefäfse aus „Masse 7" der Berliner Porcellanmanufactur, die bei den ersten Versuchen noch etwas schwinden, aber dann

[1] Berl. Akad. Ber. 1895, I, S. 67—90.

die Temperatur von 1700° gut vertragen. Als Ausdehnungscoëfficient wird der des Porcellans angenommen. Die Versuche werden nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführt. Die Gefäſse sind mit reinem, trockenem Stickstoff oder Wasserstoff gefüllt. Die Temperaturmessung, mit Compensatorrohr, wird nach Victor Meyer ausgeführt. Die mit Wasserstoff angestellten Versuche ergaben stets viel zu niedrige Temperaturen, wohl weil dies Gas etwas durch glühendes Porcellan diffundirt. Wasserstoff erhöht die Dissociation der vergasenden Substanzen nicht stärker als Stickstoff:

t	Subst.	Dichte	ber. M_1	M_2	Gasfüllung	früher beob.	bei
ca. 1740°	As	5,30	2,60	5,20	N_2	5,45	ca. 1700°
—	—	5,54	—	—	H_2	5,54	—
—	—	5,39	—	—	H_2	—	—
1649	Tl	14,77	7,05	14,11	N_2	14,25	ca. 1700
ca. 1700	Cd	4,34	3,87	7,74	H_2	3,94	1000 bis 1400
—	—	4,38	—	—	N_2	2,41	
—	Zn	2,64	2,25	4,50	N_2	2,36	
1732	As_2O_3	7,32	6,84	13,68	N_2		
1584	—	8,80	—	—	N_2		
—	—	8,83	—	—	N_2		
1450	—	9,41	—	—	N_2		
1256	—	12,36	—	—	N_2		
1059	—	12,72	—	—	N_2	13,68	ca. 1100
—	—	12,77	—	—	N_2		
—	—	12,83	—	—	N_2		
851	—	13,15	—	—	N_2		
769	—	13,62	—	—	N_2		
518	—	13,71	—	—	N_2	13,85	570
—	—	14,14	—	—	N_2		
—	—	13,92	—	—	nach Dumas		

Zinn und Indium können in dem verwendeten Ofen nicht zur Verdampfung gebracht werden. Das Thallium und Arsen befinden sich bei der angewendeten Temperatur noch im Zustande der Dissociation. Die Dichte von Zink und Cadmium ist in einem gröſseren Temperaturintervall constant. Die Dichten von arseniger Säure ordnen sich zu einer ziemlich regelmäſsigen Curve an. In dem Intervall 770 bis 1770° tritt vollkommener Zerfall der Doppelmolekeln ein. Der letzte Versuch nach der Dumas'schen Methode zeigt, daſs die Gase in dem Verdampfungsgefäſse einen

schwach dissociirenden Einflufs haben. Nach der Siedepunktsmethode zeigen glasige und krystallisirte arsenige Säure in Wasser dasselbe Molekulargewicht: H_3AsO_3. Als einziges nicht hydratisirendes Lösungsmittel konnte Nitrobenzol gefunden werden, in dem aber die glasige Form unlöslich ist. Verfasser bestimmt die Siedeconstante aus Versuchen mit 11 organischen Substanzen zu 46,0. Die Einzelwerthe schwanken stark. Das Molekulargewicht der arsenigen Säure in Nitrobenzol bei 205° entspricht der Formel As_4O_6. Zum Schlufs beschreibt Verfasser Versuche, die Dampfdichte von Alkalimetallen und Magnesium zu bestimmen, was bisher noch nicht *einwandsfrei* gelungen ist (Scott, Dewar, Dittmar). Verfasser versucht, die Gefäfse aus Masse 7, die ziemlich porös ist, mit einem Graphitüberzug zu versehen; er pumpt die Gefäfse leer, füllt sie mit carburirtem Leuchtgas, glüht, evacuirt u. s. f. Graphiteimer können zum Einbringen der Metalle nicht verwendet werden, weil sie trotz aller Behandlung Gas abgeben. Auch bei directem Einwerfen der Metallstückchen gelangt man nicht zu constanten Werthen, vielleicht weil Metall und Kohle mit einander reagiren. Doch lassen sich die „gekohlten“ Gefäfse aus „Masse 7“ vielleicht zu anderen difficilen Versuchen benutzen. *W. A. R.*

G. Maneuvrier. Ueber die Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen der Luft[1]. — Die bisherigen Bestimmungen nach der Methode von Clément und Désormes unterliegen verschiedenen theoretischen und praktischen Bedenken. Die angewendete Methode gilt, streng genommen, nur für vollkommene Gase; man mufs also, um keine Fehler zu machen, die Druckdifferenzen sehr klein machen. Beim Verfasser sind sie stets < 10 mm Hg. Ferner ist man bisher nie sicher gewesen, dafs die erste Compression streng adiabatisch vor sich ging, weil sie zu lange dauerte, und dafs Druck und Aufsentemperatur streng constant war. Verfasser comprimirt das Gas nicht durch Oeffnen eines Hahnes, sondern hält während eines Versuches die Gasmenge ganz constant und comprimirt sie durch rapides Hineinstofsen eines Kolbens, das momentan elektrisch ausgelöst wird. Die gesammte Compression vollzieht sich in $^1/_{12}$ bis $^1/_{30}$ Secunde. Der 45 Liter fassende Ballon kann mit einem zweiten durch ein empfindliches „Manoskop“ communiciren, das genau erkennen läfst, ob in beiden Gefäfsen der gleiche Druck herrscht. Es wird herumgeprobt, bis das genau der Fall ist, und der durch

[1]) Compt. rend. 120, 1398—1402; Ann. chim. phys. [7] 6, 321—381.

die Compression erzeugte Ueberdruck $(dp)_q$ wird nach beendetem Versuche am zweiten Ballon mit Hülfe eines genauen Manometers abgelesen. Durch besondere Versuche überzeugt sich der Verfasser, dafs sich der Ueberdruck in allen Theilen des Ballons momentan einstellt. Die Communication zwischen den beiden Ballons wird ebenfalls automatisch elektrisch sofort nach der Compression hergestellt. Die Volumenverminderung sei dV. Wie grofs die Druckerhöhung bei der isothermen Volumenverminderung dV ist, berechnet der Verfasser, indem er die Abweichung (ε) vom Gasgesetz (nach Regnault's Tabellen) berücksichtigt. Die Schlufsgleichung lautet:

$$\frac{\left(\frac{\Delta p}{p}\right)_q}{\frac{\Delta V}{V} - \varepsilon}(1+\varepsilon) = \gamma.$$

Verfasser findet bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur

für Luft	$\gamma =$ 1,3924
„ CO_2	1,298
„ H_2	1,384

Die mittlere Abweichung vom Mittel ist etwa 0,2 Proc. Der Abhandlung in den Compt. rend. ist eine schematische Zeichnung des Apparates beigegeben (S. 1400). Der Apparat kann leicht für höhere Temperaturen und Drucke modificirt werden. In der sehr ausführlichen Abhandlung in den Ann. chim. phys. findet man aufser einer minutiösen Beschreibung und Abbildung aller experimentellen Einzelheiten alle Versuchsdaten und alle bisher bestimmten Werthe von $\frac{C_p}{C_v}$ nach Methoden geordnet. Verschiedene Arten von Manoskopen werden beschrieben und abgebildet. *W. A. R.*

J. W. Capstick. Ueber das Verhältnifs der specifischen Wärmen einiger nichtelementarer Gase. [Auszug][1]). — Verfasser untersucht die folgenden Gase nach der Kundt'schen Methode; sein Vergleichsgas ist Luft. Die Werthe sind nach der Formel:

$$\gamma = 1{,}408\, p \frac{l}{l'}\left(1 + \frac{1}{p}\frac{d(pv)}{dv}\right)$$

berechnet, also unter Berücksichtigung der Abweichung vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze:

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 322—324.

	$\frac{C_p}{C_v}$	
CH_2Cl_2, Methylenchlorid	1,219	c
$CHCl_3$, Chloroform	1,154	c
CCl_4, Tetrachlorkohlenstoff	1,130	c
$C_2H_4Cl_2$, Aethylenchlorid	1,137	b
— Aethylidenchlorid	1,134	b
C_2H_4, Aethylen	1,264	
C_2H_3Br, Vinylbromid	1,198	
C_3H_5Cl, Allylchlorid	1,137	a
C_3H_5Br, Allylbromid	1,145	a
$HCOOC_2H_5$, Aethylformiat	1,124	b
CH_3COOCH_3, Methylacetat	1,137	b
H_2S, Schwefelwasserstoff	1,340	
CO_2, Kohlensäure	1,308	
CS_2, Schwefelkohlenstoff	1,239	
$SiCl_4$, Siliciumtetrachlorid	1,129	

a) Die entsprechenden Halogenderivate desselben Kohlenwasserstoffs haben gleiche Werthe für $\frac{C_p}{C_v}$; b) dasselbe scheint für isomere Körper zu gelten; c) unabhängig davon, ob der Eintritt des ersten Chloratoms in das Molekül den Werth von $\frac{C_p}{C_v}$ herunterdrückt oder nicht, sinkt $\frac{C_p}{C_v}$ bei weiterer Substituirung. Für $SiCl_4$ und CCl_4 hat $\frac{C_p}{C_v}$ denselben Werth, dasselbe scheint für H_2S und H_2O zu gelten, hingegen verhalten sich CO_2 und CS_2 sehr verschieden. Das Verhältnifs der Zunahme der intramolekularen und translatorischen Energie (β) ist durch die Formel gegeben:

$$\beta + 1 = \frac{\frac{2}{3} + \frac{1}{p}\frac{d(pv)}{dp}}{\frac{C_p}{C_v} - 1}$$

Für die Paraffine und ihre Monohalogenderivate ist das Verhältnifs der Zunahmen der Gesammtenergie zu der Energie der translatorischen Bewegung des Moleküls der Anzahl Atome im Molekül proportional. *W. A. R.*

E. H. Amagat. Ueber die Aenderungen des Verhältnisses der specifischen Wärmen der Gase. Kohlensäure[1]). — Das Ver-

[1]) Compt. rend. 121, 863—866; Berichtigung S. 968.

hältnifs von $\frac{C}{c}$ ($=\gamma$) läfst sich direct kaum für höhere Temperaturen und Drucke bestimmen; man mufs es, da man die Werthe von c für ein weites Temperatur- und Druckgebiet durch die Arbeiten von Joly[1]) kennt und die Werthe von $\frac{dp}{dt}$ und $\frac{dv}{dt}$ durch die Arbeiten des Verfassers bekannt sind, aus den Gleichungen berechnen:

$$C - c = AT\frac{dp}{dt}\times\frac{dv}{dt}, \qquad \frac{C}{c} = \frac{c + AT\frac{dp}{dt}\times\frac{dv}{dt}}{c}.$$

Verfasser berechnet die entsprechenden Werthe für Kohlensäure (Dichte = ca. 0,124 bei constantem Volumen):

t	P	c	C	$\gamma = \frac{C}{c}$
20°	45,1	0,2144	0,4238	1,930
30	48,3	0,2076	0,4064	1,939
40	51,4	0,2018	0,3802	1,884
50	54,5	0,1971	0,3475	1,763
60	57,6	0,1936	0,3340	1,725
70	60,6	0,1911	0,3232	1,691
80	63,5	0,1897	0,3121	1,645
90	66,5	0,1894	0,3047	1,609
100	69,5	0,1902	0,3028	1,592

und bei einer constanten Temperatur von 50°:

t	P	c	C	γ
50°	50	0,1918	0,3271	1,705
	60	0,2010	0,3825	1,903
	70	0,2132	0,4963	2,327
	80	0,2303	0,6866	2,981
	90	0,2585	0,9550	3,308
	100	0,3056	1,4161	4,633

Bei constantem Drucke nimmt γ rasch ab, wenn die Temperatur steigt. Bei 50° und noch höheren Drucken mufs γ durch ein Maximum gehen und dann regelmäfsig abnehmen; bei einer der kritischen näher liegenden Temperatur sind die Aenderungen noch stärker, bei höheren Temperaturen schwächer; das Maximum verschwindet um so mehr, je mehr das Gas dem idealen Gase gleicht. Beim Normaldruck ist γ für die dem idealen Gase ähnlichen Gase

[1]) JB. f. 1894, S. 18—19.

= 1,4, für diejenigen, welche gröfsere Abweichungen zeigen, ist γ kleiner; erhitzt man die Gase, d. h. bringt man sie dem idealen Zustande näher, so nimmt γ noch weiter ab. Man kann die Gase vielleicht nach der Anzahl der Atome im Molekül in Gruppen mit gleichen Werthen von γ theilen, für die sich γ immer weiter vom theoretischen Werthe entfernt. Bei schwachen Drucken drückt der complicirte Bau der Molekel das γ stärker herunter als die Abweichungen vom idealen Gasgesetze. Für Kohlensäure mufs γ auch bei höheren Drucken abnehmen, wenn die Temperatur steigt. All diese Schlüsse bleiben bestehen, auch wenn die Werthe, welche Joly für die specifische Wärme von Kohlensäure gefunden hat, mit gewissen systematischen Fehlern behaftet wären. *W. A. R.*

H. Petrini. Specifische Wärme der Gase[1]). — Verfasser stellt sämmtliche bisher bestimmten Werthe von C_p, C_v und $\frac{C_p}{C_v}$ zusammen und vergleicht sie mit den Werthen, welche man nach den Anschauungen von Maxwell, Boltzmann, Roiti-Violi u. A. erwarten mufs. Hat ein Molekül m Beweglichkeitsarten (Freiheitsgrade), besteht es aus n Atomen und wird alle Wärme zur Erhöhung der gesammten lebendigen Kraft der Moleküle verwendet, so ist $\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{m} = 1 + \frac{2}{2n+1}$. Dies Gesetz gilt im Allgemeinen gut. Schwefelkohlenstoff (wegen Polymerisation?) und auch schweflige Säure haben zu niedrige Werthe von $\frac{C_p}{C_v}$ (1,19 und 1,25 statt 1,29). Ob Phosphor und Terpentinöl wirklich abweichen, kann wegen der Unsicherheit der Bestimmungen nicht entschieden werden. Für Ammoniak, Methan und Aethylen ist $\frac{C_p}{C_v}$ zu grofs (1,29 statt 1,22, 1,29 statt 1,18, 1,22 statt 1,15). Für Stoffe, welche mehr als ein Atom Chlor, Brom oder Jod enthalten, ist $\frac{C_p}{C_v}$ zu klein. Für Chlor, Brom, Jod und Chlorjod findet man 1,333 statt 1,40; wären die Atome im Molekül frei, so müfste $\frac{C_p}{C_v}$ 1,307 sein. Für die vergasbaren Chloride sind neue Bestimmungen der Dampfdichten, Dissociationsgrade und von $\frac{C_p}{C_v}$ erwünscht. Im Allgemeinen ist der Einflufs der Temperatur auf C_p sehr gering; nur für Ammoniak, Methan und Aethylen steigt

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 97—117.

C_p mit der Temperatur und nähert sich den berechneten Werthen. Die Formeln $C_v \times$ Molekulargew. $= (2n + 1) \times 0{,}99$ und $C_p = C_v + \frac{1{,}98}{\text{Molekulargew.}}$ gelten noch weniger streng als die oben angeführte Formel für $\frac{C_p}{C_v}$. Verfasser versucht mit Hülfe der Formeln für C_p und C_v die Gleichgewichtscoëfficienten für die Dissociation gasförmiger Substanzen zu berechnen; er gelangt zu einer etwas anderen Gleichung als Boltzmann. Beide geben Werthe, die sich den Resultaten von Deville und Troost gleich gut anschliefsen. *W. A. R.*

Johnstone Stoney. Notiz über die Bewegungen von Molekeln und innerhalb der Molekeln und über die Bedeutung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen in Gasen [1]). — Die von phosphorescirenden Körpern ausgestrahlte Wärme könnte man von einem schwarzen Körper auffangen lassen. Denselben würde man dadurch zur Weifsgluth bringen können, ohne dafs der phosphorescirende Körper scheinbar, d. h. mit dem Thermometer gemessen, wärmer als Zimmertemperatur ist. Verfasser untersucht die Molekularbewegungen, welche dies Paradoxon bewirken. Aufser der Bewegung der Centren der Molekularmassen gegen einander (I), die bei Gasen eine grofse Rolle spielen, und (IIa) intramolekularen Bewegungen, welche durch nah benachbarte Moleküle erregt oder modificirt werden, mufs man (IIb) Bewegungen (Vorgänge) im Molekül annehmen, welche von denen im Nachbarmolekül unbeeinflufst sind. Solche Bewegungen werden in vielen festen, aber wahrscheinlich auch in flüssigen und gasförmigen Körpern als Phosphorescenz wahrgenommen. Bestimmt man $\frac{C_p}{C_v}$ nach der Kundt'schen akustischen Methode, so kommen nur Bewegungen der IIa-Gruppe in Betracht und das Resultat giebt keinerlei Aufschlufs über die Energie, welche für Bewegungen der IIb-Gruppe verbraucht wird. Substanzen können unter dem Einflusse der Elektricität weit stärker phosphoresciren als nach Erregung durch das Licht, speciell Argon und Helium zeigen glänzende Spectra; sie neigen also stark zu IIb-Bewegungen. Und wenn man nicht sicher ist, dafs IIb-Bewegungen bei der Messung ausgeschlossen sind, kann man aus dem hohen Werthe von $\frac{C_p}{C_v}$ keinen Schlufs auf die Monatomität machen, denn die Bindung zwischen den Atomen im Molekül kann bei IIa und IIb Be-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 177—182.

wegungen ganz verschieden mitspielen. Die meisten Forscher sind von viel zu einfachen Annahmen ausgegangen. Man kann sich noch andere intramolekulare Bewegungen denken als die sub IIa und IIb aufgeführten. Ihre Existenz würde z. B. die verschiedenen Spectra erklären, welche derselbe Körper unter verschiedenen Bedingungen aussendet. Jede Valenzstelle eines Atoms scheint mit einer bestimmten Elektricitätsmenge (3×10^{-11} elektrostatischen Einheiten etwa) geladen zu sein. Die Bewegungen im Molekül bringen auch diese Elektronen zum Schwingen. Ihre Schwingungen wieder müssen im Aether elektromagnetische Wellen erzeugen, die wir als Spectren wahrnehmen. *W. A. R.*

William Sutherland. Die Viscosität von Gasgemischen[1]. — Aus Versuchen von Graham, Maxwell und Puluj geht hervor, dafs die Viscositäten von Gasgemischen, welche keinen Wasserstoff enthalten, nach der Mischungsregel berechnet werden können; wenn der an sich sehr wenig viscöse Wasserstoff eine Componente ist, findet man stets zu hohe Werthe, welche selbst diejenigen der zäheren Componente übersteigen können. Verfasser behandelt das Problem theoretisch, auf Grund der kinetischen Gastheorie und mit Berücksichtigung der von ihm früher behandelten Attraction zwischen gleichen und ungleichen Molekeln. Nimmt man an, dafs die Zusammenstöfse zwischen ungleichen Molekeln auf die Viscosität denselben Einflufs haben, wie die von gleichartigen, so mufs sich die Viscosität des Gemisches nach der Mischungsregel berechnen lassen. In der folgenden allgemeinen Gleichung, die übrigens nicht mit aller mathematischen Strenge abgeleitet wird, ist dieser einfache Fall nicht angenommen. Sei η die Viscosität des Gemisches, η_1 und η_2 die der Componenten, $n_1 : n_2$ das Mischungsverhältnifs, m_1 und m_2 die Massen der Atome, ${}_1C_1$, ${}_1C_2$ und ${}_2C_2$ Functionen der gegenseitigen potentiellen Energie von Molekeln derselben oder verschiedener Art, von welchen die molekulare Anziehung abhängt. Dann gilt:

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \beta_1 \frac{n_2}{n_1}} + \frac{\eta_2}{1 + \beta_2 \frac{n_1}{n_2}}.$$

$$\beta_1 = \frac{1}{4}\left\{1 + \sqrt{\frac{\eta_1 \sqrt{m_2}\left(1 + \frac{{}_1C_1}{T}\right)}{\eta_2 \sqrt{m_1}\left(1 + \frac{{}_2C_2}{T}\right)}}\right\}^2 \sqrt[4]{\frac{2\,m_2}{m_1 + m_2}}\,\frac{1 + \frac{{}_1C_2}{T}}{1 + \frac{{}_1C_1}{T}};$$

[1]) Phil. Mag. [5] 40, 421—431.

ähnlich β_2. Die Werthe von ${}_1C_1 \ldots, {}_2C_2$ hat Verfasser früher abgeleitet. Es mögen einige typische Beispiele von Graham's Experimenten folgen; Graham hat alle Werthe von η auf den Werth für Sauerstoff als Einheit bezogen.

$CO_2 + H_2$. $\eta_1 = 0{,}751$, $\eta_2 = 0{,}450$, $m_1 = 44$, $m_2 = 2$, ${}_1C_1 = 2{,}77$, ${}_2C_2 = 53$, ${}_1C_2 = 115$.

$\frac{n_1}{n_2}$	9	3	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$
η gef.	0,753	0,752	0,734	0,679	0,572
η ber.	0,752	0,752	0,736	0,671	0,574

$CH_4 + H_2$. $\eta_1 = 0{,}550$, $m_1 = 16$, ${}_1C_1 = 215$, ${}_1C_2 = 102$.

$\frac{n_1}{n_2}$	39	19	9	4,7	3	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{19}$	$\frac{1}{39}$
η gef. . . .	0,550	0,561	0,563	0,559	0,559	0,560	0,531	0,496	0,480	0,471
η ber. . . .	0,551	0,552	0,552	0,556	0,556	0,554	0,528	0,494	0,473	0,473

$CO_2 + O_2$. $\eta_1 = 0{,}751$, $m_2 = 32$, ${}_2C_2 = 127$, ${}_1C_2 = 187$.

$\frac{n_1}{n_2}$	19	9	3	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{19}$
η gef.	0,756	0,768	0,807	0,871	0,942	0,976	0,987
η ber.	0,762	0,773	0,807	0,867	0,931	0,974	0,984

Für die Werthe von Puluj ($CO_2 + H_2$) ist die Uebereinstimmung weniger gut (Differenz im Mittel 4 Proc.), Verfasser glaubt, weil der benutzte Wasserstoff unrein war. *W. A. R.*

G. Paul Drofsbach. Ueber die Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen aus weiter Oeffnung in dünner Wand und ihr Einfluſs auf die Volumengewichtsbestimmung der Gase [1]. — Bei niedrigen Drucken stehen Ausströmungsgeschwindigkeit und Dichte der Gase in der von der Theorie geforderten Beziehung. Bei höheren Drucken nimmt die Ausströmungsgeschwindigkeit zu langsam zu und scheint bei einem Maximum constant zu werden. Für Luft scheint dies Maximum nach sechs vom Verfasser ausgeführten Versuchen bei ca. 500 mm Druck erreicht zu sein. *W. A. R.*

E. Warburg. Ueber Wärmeleitung und Temperatur der in Geifsler'schen Röhren leuchtenden Gase [2]. — Verfasser berechnet

[1]) Chemikerzeit. 19, 1422. — [2]) Ann. Phys. [N. F.] 54, 265—275.

die Temperatur in dem leuchtenden Gase unter der fast streng gültigen Annahme, dafs alle Stromarbeit, wenigstens in der langen Säule positiven, ungeschichteten Lichtes, in Wärme verwandelt wird. Wenn die äufsere Glaswand Zimmertemperatur hat, der Potentialgradient, die Stromstärke und das Wärmeleitungsvermögen von Glas und Gas nebst den Dimensionen des Rohres bekannt sind, so ergiebt sich die Temperaturerhöhung aus einer relativ einfachen Differentialgleichung. Für die wärmste Stelle, die Röhrenaxe, berechnet sich für ein mit Stickstoff gefülltes Rohr nur 20 bis 60° Erhöhung und in einem Falle, wo ein relativ starker Strom benutzt wurde, 133°; für Wasserstoffröhren sind die Erhöhungen stets nur wenige Grade. Die Verstärkung des Lichtes bei Anwendung von stärkeren Strömen ist keine Folge der gröfseren Wärmeentwickelung. Auch Zufuhr von Wärme von aufsen her ändert die Lichtintensität nicht. Der stationäre Temperaturzustand stellt sich nach Ablauf eines Bruchtheiles einer Secunde bis auf 1 Proc. her. *W. A. R.*

E. Hardy. Ueber die akustische Analyse von Gemischen zweier Gase von verschiedener Dichte [1]). — Fortsetzung einer Arbeit in derselben Zeitschrift 117, 573—574. Verfasser bläst zwei genau gleiche Orgelpfeifen mit zwei Gebläsen an, deren eines reine Luft, das andere das zu untersuchende Gemisch von Leuchtgas und Luft enthält. Die Schwebungen werden mit Hülfe eines complicirten elektrischen Apparates selbstthätig registrirt. Verfasser findet bei:

0,1	Vol.-Proc.	Leuchtgas	3	Schwebungen	in	20	Sec.
0,2	„	„	6	„	„	20	„
0,5	„	„	15	„	„	20	„
1	„	„	30	„	„	20	„
2	„	„	60	„	„	20	„

W. A. R.

G. Bakker. Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule [2]). — Verfasser weist mathematisch nach, dafs jedes der drei Gesetze eine Folge der beiden übrigen ist, und zeigt, dafs die Abweichung von einem der Gesetze von Joule, Boyle-Mariotte oder Gay-Lussac immer von derselben Ordnung ist, wie die Abweichung von den beiden übrigen Gesetzen. Je kleiner die positiven Abweichungen von den Gesetzen von Joule und Boyle sind, desto kleiner ist auch die positive Abweichung vom Gay-Lussac'schen Gesetze. Sind die

[1]) Compt. rend. 121, 1116—1117. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 171—172.

Abweichungen vom Gesetze von Joule und Boyle im entgegengesetzten Sinne, so ist die Abweichung vom Gay-Lussac'schen Gesetze immer geringer als diese. Sind die Abweichungen vom Gesetze von Gay-Lussac und Joule in ähnlichem Sinne, so ist die Abweichung von dem Gesetze von Boyle immer kleiner als diese. *Op.*

G. Bakker. Zur Theorie der Gase und Flüssigkeiten[1]. — Thermodynamische Rechnungen, die nur eine kurze Wiedergabe der Resultate erlauben. Wenn die Abweichungen vom Boyleschen und Gay-Lussac'schen Gesetze bei immer höheren Temperaturen und immer gröfseren Verdünnungen endlich bleiben, müssen C_p und C_v unabhängig von der Verdünnung und schliefslich auch von der Temperatur werden, und die Zustandsgleichung mufs die Form annehmen $(p + a_1)(v - b_1) = RT$. Bei stärkerer Erhöhung der Temperatur wird $a_1 = 0$. Beide Folgerungen der Theorie sind durch Experimente bestätigt. Während der Verfasser früher[2] ableitete, dafs jedes der drei Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Joule eine Folge der zwei übrigen ist, zeigt er jetzt, dafs das von Gay-Lussac die beiden anderen schon enthält. Verfasser corrigirt die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac durch Zufügung der van der Waals'schen Stofsfunction:

$$b_1 : p(v - b_1) = f_1(T) \quad \text{und} \quad v - b_1 - T\frac{\partial(v - b_1)}{\partial T_p} = 0.$$

Von folgenden fünf Gesetzen: a) dem von Joule, b) dem von Boyle-(van der Waals), c) dem von Gay-Lussac-(van der Waals), d) dafs C_p und C_v Temperaturfunctionen sind, e) dafs $C_p - C_v = Const.$ ist, hat eines die anderen vier zur Folge. Dieser Satz gilt streng, wenn b_1 constant, d. h. $= b$ ist, also von einer bestimmten Temperaturgrenze an. Mengen sich zwei Flüssigkeiten oberhalb einer Temperatur ohne Wärmetönung, so ist die Mischung bei dieser Temperatur mit keiner Volumenveränderung verbunden. Das Verhältnifs, in welchem der Druck eines Stoffes zunehmen würde, wenn bei constantem Volumen der Molekularzusammenhang aufgehoben würde, ist gleich dem Verhältnifs, in welchem das Covolumen zunehmen würde, wenn bei constantem Druck dasselbe geschähe. *W. A. R.*

Robert E. Baynes. Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule u. s. w.[3]. — Entgegen den Behauptungen von Bakker[4] kommt Verfasser zu dem Resultat,

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 17, 678—688. — [2] Daselbst 14, 671—672. — [3] Daselbst 18, 335—336. — [4] Dieser JB., S. 31.

dafs keines der fünf Gesetze die vier übrigen im Allgemeinen zur unbedingten Folge hat. *Op.*

Angelo Batelli. Thermische Eigenschaften der Dämpfe. Fünfter Theil. Studium des Alkoholdampfes in Bezug auf die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac[1]). — Verfasser resumirt seine Resultate, die er in zahlreichen Tabellen und Diagrammen zusammenstellt, folgendermafsen: 1. Die Dampfspannung des Alkohols ist über 50° im ersten Augenblicke der Condensation ein wenig kleiner als die maximale Spannung. Das Verhältnifs der beiden Spannungen nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Verhältnifs zwischen der Spannungsdifferenz und der entsprechenden Volumenverminderung des Dampfes steigt mit der Temperatur. 2. Zwischen —16 und +240° lassen sich die maximalen Dampfspannungen des Alkohols gut durch die Formel von Biot darstellen ($log\,p = a + \beta\alpha^t + c\beta^t$; $a = 5{,}0751023$, $b = 0{,}0435271$, $c = -4{,}0217800$; $log\,\alpha = 0{,}00336681$; $log\,\beta = 0{,}99683015 - 1$). Die vom Verfasser angegebenen Werthe stimmen mit den von Regnault und Ramsay und Young gefundenen ausreichend überein. 3. Die Werthe von pv steigen für den Zustand der Sättigung bis etwa 140°, um dann stetig zu fallen. 4. Die Ausdehnungscoëfficienten des Alkoholdampfes für constanten Druck steigen mit abnehmender Temperatur, und zwar um so schneller, je mehr sich der Dampf der Sättigung nähert. Wenn der Druck zunimmt, wachsen auch die absoluten Werthe der Ausdehnungscoëfficienten zwischen den gleichen Temperaturgrenzen; ihre Aenderungen wachsen ebenfalls. 5. Die Coëfficienten des Druckzuwachses bei constantem Volumen nehmen mit steigender Temperatur ab. Je kleiner die Volumina werden, um so gröfser werden die absoluten Werthe der Coëfficienten und ihre Aenderungen. 6. Die Differenzen:

$$a = \frac{p_1 v_1}{p v} - 1,$$

wovon $p_1 v_1$ für den Gas-, pv für den Dampfzustand gilt, wachsen für jede Temperatur, je mehr sich der Dampf dem Zustande der Sättigung nähert; je höher die Temperaturen liegen, desto rapider wächst a. 7. Die Werthe von pv, welche dem Anfange des Gaszustandes angehören, nehmen stark mit der Temperatur zu, wie für alle vom Verfasser untersuchten Substanzen. 8. Das Verhältnifs $\frac{p_1 v_1}{p v \sqrt{T}}$ aus der Formel von Herwig, wo sich pv auf den

[1]) Ann. chim. phys. [7] 5, 256—275.

gesättigten Dampf bezieht, sinkt bis 100° ständig, um dann mit der Temperatur anzusteigen. 9. Die Formel von Clausius in der Gestalt:

$$p = \frac{RT}{v-a} - \frac{mT^{-\mu} - nT^{\nu}}{v+\beta}$$

läfst sich auf den Alkohol ziemlich gut anwenden ($R = 1343,80$, $m = 432,44 \times 9000$, $n = 14 \times 10^{-8}$, $\mu = 0,71373$, $\nu = 4,7151$, $a = 0,941$, $\beta = 0,851$). Aus der Gleichung lassen sich die kritischen Elemente des Alkohols in guter Uebereinstimmung mit den gefundenen Werthen berechnen; der Werth R ist fast gleich dem für Luft geltenden, dividirt durch die theoretische Dichte des Alkoholdampfes. 10. Die Anzahl der associirten Molekeln, die sich im ersten Moment der Condensation im Alkoholdampfe bilden, steigt bei hohen Temperaturen sehr rasch mit der Temperatur. Bei 0° sind es etwa 8 Promille, bei 20° 12,8, bei 80° 33,4, bei 100° 48,7, bei 150° 143, bei 200° 353 Promille. Oberhalb der kritischen Temperatur müssen sich bei genügenden Drucken Tripel-, Quadrupel- und noch complexere Molekeln bildeln. *W. A. R.*

Blaserna. Ueber die kinetische Gastheorie [1]. — Nach Amagat haben die $p:pv$ Isothermen für Kohlensäure Minima; die Verbindungslinie der zu verschiedenen Temperaturen gehörigen Minima hat ungefähr Parabelgestalt. Verfasser versucht diese Erscheinung aus der Gleichung von van der Waals abzuleiten. Er nimmt v als unabhängige, pv als abhängige Variable und findet, dafs pv ein Minimum ist für:

$$v = \frac{b}{1 - \sqrt{\frac{bRT}{a}}};$$

dann hat p den Werth:

$$\frac{a}{b^2}\left(3\sqrt{\frac{bRT}{a}} - 2\frac{bRT}{a} - 1\right).$$

Damit p, v und pv positiv bleibt, darf $\frac{bRT}{a}$ nur zwischen $1/4$ und 1 liegen. Zeichnet man für dieses Intervall die $p:pv$-Curve, so erhält man in der That eine parabelähnliche Curve. Die Formel von van der Waals genügt also hier zur Beschreibung der Thatsachen und braucht nicht durch die complicirteren von Clausius u. A. ersetzt zu werden. *W. A. R.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 315—318.

S. H. Burbury. Ueber die Anwendung der kinetischen Theorie auf dichte Gase [Auszug][1]. — Sei T_r die kinetische Energie der relativen Bewegung, T die Gesammtenergie, c der Durchmesser, ϱ die Anzahl der Kugeln in der Volumeneinheit, sei ferner:

$$\varkappa = \frac{2}{3} c^3 \pi \varrho$$

(= gleich dem vierfachen Molekularvolumen), so wird:

$$p = \frac{2}{3} (1 + \varkappa) \varrho T_r$$

und der Vertheilungssatz der Energie, der für verdünnte Gase ε^{-hT} lautet, wird $\varepsilon^{-h(T + \varkappa T_r)}$. Sei T_s die Energie der strömenden Bewegung, so ist für n Kugeln:

$$\frac{T_s}{T} = \frac{1 + \varkappa}{n + \varkappa}.$$

Dies Verhältnifs wächst also, wenn der Durchmesser der Kugeln wächst, während der Druck pro Flächeneinheit constant bleibt. Locale Dichteänderungen bedingen keinen Arbeitsaufwand. Die mathematischen Ableitungen sind nicht kurz wiederzugeben. Zusammenstöfse zwischen den Kugeln bringen eine Kugelgruppe schliefslich in einen speciellen Zustand, wo weitere Collisionen ohne Einflufs sind. Alsdann wird Boltzmann's Minimumfunction constant. Andererseits haben zu grofse Gruppen ein Bestreben, in kleinere zu zerfallen, die gegen einander eine schwache strömende Bewegung zeigen. Dadurch verringert sich der mittlere Druck und die Zahl der Zusammenstöfse. *W. A. R.*

B. Weinstein. Ueber die Zustandsgleichung der Körper und die absolute Temperatur. Theoretischer Theil[2]. — Dem Verfasser scheinen die Entwickelungen von van der Waals nicht allgemein und streng genug zu sein; er leitet aus dem Clausius'schen Satze vom mittleren Virial, unter möglichster Einschränkung der Vernachlässigungen eine grofse Reihe von Gleichungen, unter den verschiedensten Annahmen über den Aufbau und Bewegungszustand der Körper ab. Die — rein mathematisch-physikalischen — Ableitungen und die zahlreichen und langen Endformeln lassen sich nicht wiedergeben. Es mögen nur die Grundannahmen des Verfassers kurz skizzirt werden. Der Satz vom mittleren Virial

[1] Lond. R. Soc. Proc. 57, 302—307. — [2] Ann. Phys. [N. F.] 54, 544—576.

wird auf die Gesammtheit der einzelnen *Atome* ausgedehnt, während man bisher nur die Molekeln in Betracht zog. Das äufsere Virial wird so berechnet, als ob der Körper aus continuirlicher Substanz bestände; für das innere Virial werden nach einander folgende Annahmen gemacht und für jede die Gleichung abgeleitet: a) Der Körper besteht aus continuirlicher, mit gleicher Dichte vertheilter Substanz; dann ist das innere Virial gleich $^3/_2$ von der inneren potentiellen Energie, entsprechend dem, was Clausius vom äufseren Virial gefunden hat. b) Der Körper besteht aus getrennten Molekeln, die ihrerseits aus Atomen aufgebaut sind. Atome und Moleküle befinden sich in stationärer Bewegung. Das innere Virial setzt sich dann aus den Kräften, welche die Atome zusammenhalten, aus den Wirkungen der Moleküle auf einander und aus den Virialen der Atomkräfte (für ruhende und schwingende Atome) zusammen. Die Ergebnisse werden S. 567—571 übersichtlich zusammengestellt unter folgenden Gesichtspunkten: A) Zusammenstöfse zwischen den Molekülen und Atomen finden nicht statt oder machen sich nicht bemerkbar; die Körper sind continuirlich oder aus Atomen und Molekeln zusammengesetzt. B) Es finden Zusammenstöfse statt mit Wirkungen, die von den Fernwirkungen verschieden sind; die Körper sind continuirlich oder aus Atomen und Molekeln zusammengesetzt; nur die Atome oder nur die Molekeln oder beide erleiden Stöfse. Im Falle B) ist die potentielle Energie der absoluten Temperatur nicht mehr proportional. Nimmt man einen Aufbau aus Molekeln und Atomen an, so erhält man Gleichungen, die von denen van der Waals' sehr verschieden sind und nur für sehr starke Verdichtungen und Verdünnungen mit ihnen übereinstimmen. Alle Zustandsgleichungen enthalten Glieder, welche Flächenstücken proportional sind; namentlich bei den Capillaritätserscheinungen werden solche wichtig. Je kleiner das Verhältnifs zwischen der Gröfse eines Moleküls zu der des ihm zur Verfügung stehenden Raumes ist, desto gröfser wird das von der Fläche des Moleküls abhängige Glied. Die sub B) hinzugefügten Glieder, welche dem Einflusse der Stofswirkungen Rechnung tragen, sind etwas problematischer Natur. *W. A. R.*

E. H. Amagat. Ueber den inneren Druck und das Virial der inneren Kräfte in comprimirten Gasen [*fluides*] [1]. — Verfasser hat für den inneren Druck P in die Formel $(p+P)(v-a) = RT$ eine Function π eingeführt, so dafs:

---

[1]) Compt. rend. 120, 489—493; Berichtigung S. 580.

$$\pi = T \frac{dp}{dt} - p$$

ist. Nimmt man an, dafs die intramolekulare Energie nur von der Temperatur abhängt, so ist πdv die intramolekulare Arbeit, welche der Volumenveränderung dv entspricht. π wächst mit steigendem Drucke, geht durch ein Maximum, sinkt dann und nimmt immer gröfsere negative Werthe an. In obiger Formel wirkt das Covolumen a wie ein negativer innerer Druck, der der intramolekularen Anziehung entgegenarbeitet. Wie diese beiden entgegengesetzten Wirkungen zwischen P und a zu vertheilen sind, ist unbekannt. Clausius hat für stationäre Bewegung die Beziehung aufgestellt:

$$KT = \frac{3}{2} pv + \frac{1}{2} W,$$

wo K eine Constante, W das Virial der inneren Kräfte ist. Bei ganz geringem Drucke p_0 ist $W = 0$; und man kann W aus der Gleichung bestimmen: $W = 3(p_0 v_0 - pv)$. Setzt man $W = 3\pi' v$, wo π' ebenfalls ein innerer Druck ist, dessen Werthe berechnet werden können, so erhält die Formel von Clausius folgende Gestalt:

$$KT = \frac{3}{2} (p + \pi') v.$$

Verfasser giebt (S. 490) Tabellen für π und π' unter verschiedenen äufseren Drucken für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei 0°, und Kohlensäure bei 40° und für verschiedene constante Volumina für Stickstoff bei 0, 100 und 200°. π' wächst bei einer bestimmten Temperatur wie π Anfangs mit steigendem Drucke, geht durch ein Maximum, fällt, wird Null und nimmt rapid wachsende negative Werthe an, ist aber stets von π verschieden. Die Differenzen steigen mit wachsendem Drucke enorm. Für Wasserstoff ist π' von Anfang an negativ, für Kohlensäure wird π' negativ, wenn π durch das Maximum geht; für dies Gas ist $\pi - \pi'$ dann (bei 800 Atm. äufserem Drucke) 3000 Atm. π und π' sind ganz verschiedene Functionen. Approximativ ist $\pi = \varphi(v)$ und $\pi' = -\varphi(v) T + C$. Nach Sarrau mufs $\pi = \pi'$ sein, wenn das Molekularvolumen und die Amplituden der stationären Bewegungen sehr klein gegen die intramolekularen Entfernungen sind. Das trifft anscheinend nur für feste Körper zu. Schliefslich giebt der Verfasser eine graphische Darstellung des Virials. Zeichnet man eine Isotherme, deren Abscissen die Werthe von p, die Ordinaten die Werthe von pv sind, so ist für den Coordinatenanfangspunkt (p_0) $W = 0$. Zieht man durch den $p_0 v_0$ darstellenden Punkt eine Parallele

zur p-Axe, so ist das von einem Punkte der Isotherme auf die Parallele gefällte Loth $= \frac{1}{3} W$. Die Werthe von W für die verschiedenen Gase werden discutirt. *W. A. R.*

Carl Olszewski. Die Verflüssigung von Gasen [1]. — Verfasser stellt seine hauptsächlichen, seit 1883 über obiges Thema ausgeführten Arbeiten in ihren Hauptresultaten zusammen und beklagt, dafs Dewar theilweise dieselben Experimente gemacht hat und dieselben Apparate construirt wie er, ohne ihn zu nennen. Folgende Tabelle giebt die hauptsächlichen Resultate wieder:

	Kritische Temperatur Grad	Kritischer Druck Atm.	Siedepunkt Grad	Gefrierpunkt Grad	Gefrierdruck mm Hg	Dichte beim Siedepunkt	Farbe der Flüssigkeit	
H_2 . . .	<—220	20	—	—	—	—	—	H_2
N_2 . . .	—146	35	—194,4	—214	60	0,885	farblos	N_2
O_2 . . .	—118,8	50,8	—181,4	—	—	1,214	bläulich, absorbirt das Licht stark	O_2
Luft . .	—140	39	—191,4	—	—	—	fast farblos	Luft
CO . . .	—139,5	35,5	—190	—207	100	—	farblos	CO
NO . . .	—93,5	71,2	—153,6	—167	138	—	—	—
CH_4 . .	—81,8	54,9	—164	—185,8	80	0,415	farblos	CH_4
O_3 . . .	—	—	—106	—	—	—	dunkelblau explodirt leicht	O_3
C_2H_6 . .	+34	50,2	—93	bei —151 noch flüssig	—	—	farblos	C_2H_6
C_3H_8 . .	+97	44	—95		—	—	„	C_3H_8
C_2H_4 . .	+10	51,7	—102,5	—169	—	—	„	C_2H_4
Cl_2 . . .	—	—	—	—102	—	—	orangegelb	Cl_2
HCl . .	—	—	—	—116	—	—	farblos	HCl
HF . . .	—	—	—	—92,3	—	—	„	HF
PH_3 . .	—	—	—85	—133	—	—	„	PH_3
AsH_3 . .	—	—	—55	—119	—	—	„	AsH_3
SbH_3 . .	—	—	—18	—91,5	—	—	„	SbH_3
H_2Se . .	+138	41	—91	—68	—	—	„	H_2Se
SiF_4 . .	—	—	—	gegen —102	—	—	schmilzt nicht	SiF_4

[1]) Phil. Mag. [5] 39, 188—212.

Die tiefste erreichte Temperatur ist — 225°. Die tiefen Temperaturen sind durchweg mit dem Wasserstoffthermometer gemessen, etwas höhere mitunter mit dem Schwefelkohlenstoffthermometer. Mit Sauerstoff, Stickstoff oder Stickoxyd (NO) gefüllte Instrumente zeigen bis — 151° hinunter kaum vom Wasserstoffthermometer abweichende Angaben, obwohl die Temperaturen zum Theil erheblich unter der kritischen liegen. NO ändert sein Molekulargewicht nicht. Calorimetrisch lassen sich die tiefen Temperaturen nicht messen, thermoelektrisch nur, soweit das betr. Instrument an das Wasserstoffthermometer angeschlossen ist. Die zum Verflüssigen der „permanenten" Gase benutzten Apparate werden abgebildet und ausführlich beschrieben. Verfasser hat die Absorptionsbanden des Sauerstoffs beim Siedepunkte gemessen; eines der *A*-Linie entsprechende, ferner bei 628, 577, 535 und 480 $\mu\mu$. Selbst ganz ozonfreier Sauerstoff erscheint schon in 15 mm Dicke bläulich. Das Blau des Himmels erklärt sich am einfachsten aus der Eigenfarbe des Sauerstoffs. Bei langsamer Expansion trat die Nebelbildung im Wasserstoff stets unter 20 Atm. auf, sobald der Anfangsdruck über 80 Atm. war; war er 70, 60 oder 50, so kochte der Wasserstoff unter 18, 16 oder 14 Atm. Das Gas wurde dabei durch in vacuo kochenden Sauerstoff auf — 211° abgekühlt. Beim Sauerstoff trat dasselbe Phänomen stets bei 51 Atm. auf, sobald der Anfangsdruck über 80 Atm. war; der kritische Druck des Sauerstoffs ist 50,8 Atm.; daraus folgt, dafs er für Wasserstoff 20 Atm. ist. Der „Wasserstoff", den R. Pictet 1879 verflüssigt hat, war, nach der Darstellungsmethode zu urtheilen, durch H_2O, CO_2 und CO verunreinigt. Im rothen und grüngelben Spectralgebiete absorbirt 1 mm Schicht 84 bis 89 Proc. des Lichtes. Der Brechungsexponent bei — 181° ist für Na-Licht 1,2226, für $\lambda = 670{,}5$ 1,2213, für $\lambda = 535$ 1,2236. Anomale Dispersion wurde nicht beobachtet. Aethylen addirt selbst bei — 100° kleine Mengen Brom und Chlor, während flüssiger Sauerstoff bei — 181° Kalium und Natrium nicht angreift; starke Verbrennungen werden indessen unterhalten. HgS, HgJ_2, Jod und andere gefärbte Substanzen erscheinen bei der tiefen Temperatur noch intensiver gefärbt. Verfasser betont zum Schlufs, dafs er zuerst (1890) einen Apparat zum Verflüssigen gröfserer Mengen von „permanenten" Gasen construirt hat, und dafs derselbe ohne weitere Veränderungen vergröfsert werden kann, dafs Dewar's Versuche nur Wiederholungen der seinigen sind, bis auf die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs. *W. A. R.*

J. Dewar. Ueber die Verflüssigung von Gasen [1]). — Replik auf die vorstehende Arbeit. Verfasser wünscht eine Zusammenstellung der Arbeiten Wroblewski's, um die Prioritätsstreitigkeiten zu entscheiden. Verfasser hat schon im Jahre 1886 einen aus Metall gearbeiteten Apparat zum Verflüssigen von Sauerstoff beschrieben, Pictet schon 1878, während Olszewski bis nach 1886 mit Glasapparaten arbeitete. Verfasser hat schon 1885 optische und chemische Eigenschaften des verflüssigten Sauerstoffs bestimmt und ein weiteres Arbeitsfeld bebaut als Olszewski.
W. A. R.

Kritischer Zustand.

Ladislaus Natanson. Ueber die kritische Temperatur des Wasserstoffs [2]). — Der Wasserstoff ist das einzige Gas, dessen kritischer Zustand noch nicht permanent realisirt werden konnte und dessen kritische Temperatur unbekannt ist. Doch kann man dieselbe angenähert berechnen, sie liegt unter -220°. Der kritische Druck ist nach Olszewski 20 Atm. Nach dem Gesetze von den übereinstimmenden Zuständen ist $t_{\text{krit.}} = A \times$ Molekulargewicht $\times\, p_{\text{krit.}} \times v_{\text{krit.}}$ Die Constante A ist für Kohlensäure (nach Amagat) $0{,}4344 . 10^{-7} \frac{\text{Abs. Grade}}{\text{Erg}}$; ähnliche Werthe berechnen sich für Aethylen, Schwefligsäureanhydrid und Aether. (Aus der Gleichung berechnen sich mit der obigen Constante die kritischen Dichten für Methan, Aethan und Propan zu $-0{,}202$, 0,216, 0,230!) Die kritische Dichte des Wasserstoffs läfst sich auf folgende Weise schätzen. Für den Wasserstoff gilt die Gleichung: $p(v-b) = RT$. Aus der van der Waals'schen Gleichung folgt, unabhängig von dem Werthe für a, $v_{\text{krit.}} = 3\,b$. b hat man für das Druckintervall von 30 mm bis 550 Atm. zu 0,00067 bis 0,00074 berechnet. Aus dem Mittelwerthe folgt für $\frac{1}{v_{\text{krit.}}}$ $0{,}043 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$. Setzt man $p_{\text{krit.}} = 20$ Atm., so ist mit einer Unsicherheit von 3° $t_{\text{krit.}} = -232^{\circ}$, der Siedepunkt bei Atmosphärendruck müfste dann -244° sein. Bei Olszewski's Versuchen fand das Sieden, wenn der Anfangsdruck 80 bis 140 Atm. war, stets bei 20 Atm. statt. Wenn das Ausströmen des entspannten Wasserstoffs, das nur eine bis zwei Secunden dauert, streng adiabatisch war, gilt die Gleichung:

[1]) Phil. Mag. [5] 39, 298—305. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 43—48.

$$\left(\frac{t_{\text{krit.}}}{t_0}\right)^{\frac{C_p}{C_v}} = \left(\frac{p_{\text{krit.}}}{p_0}\right)^{\frac{C_p}{C_v} - 1}.$$

Daraus folgt $t_{\text{krit.}} = -231^{\circ}$. Für Sauerstoff ergiebt sich, mit den entsprechenden Daten eines Parallelversuches $t_{\text{krit.}} = -123$, während direct -119° gefunden ist. Nimmt man dieselbe Differenz für Wasserstoff an, so ist $t_{\text{krit.}} = -228^{\circ}$, in guter Uebereinstimmung mit dem nach der anderen Methode berechneten Werthe $-232 \pm 3^{\circ}$. *W. A. R.*

Ladislaus Natanson. Ueber adiabatische Expansion in der Nähe des kritischen Punktes[1]). — Verfasser will aus der thermodynamischen Betrachtung des Systems: Flüssigkeit, gesättigter Dampf verschiedene Erscheinungen erklären, welche Olszewski beim adiabatischen Entspannen von stark comprimirtem Wasserstoff beobachtet hat. Sei M die Masse des Dampfes, m die der Flüssigkeit, dann bezeichnet der Verfasser $\frac{M}{m + M} = l$ mit „Verdampfungsgrad". Er zeichnet in der $p.v$-Ebene Curven, welche constanten Werthen von l entsprechen („Isopsychren"). Die beiden Curven, für welche $l = 0$ und $= 1$ ist und welche beim kritischen Punkt in einander übergehen, bilden zusammen die „Sättigungscurve". Verfasser nennt γ die specifische Wärme des Dampfes, Γ die der Lösung; $\lambda = \frac{\gamma}{\gamma - \Gamma}$. Bei jeder Temperatur wird die entsprechende adiabatische Curve von der Isopsychre $l = \lambda$ tangirt. Bei zwei Temperaturen, der ersten und zweiten Uebergangstemperatur, wird $\lambda = 1$. Die durch diese beiden Punkte gehende Curve, welche den geometrischen Ort der Tangenzpunkte zwischen Adiabaten und Isopsychren darstellt, heiſse „Neutralcurve". Diese Curve und die kritische Isotherme schlieſsen zwei Gebiete ein, in deren einem einer adiabatischen Expansion stets Condensation, in deren anderem demselben Vorgang aber Verdampfung entspricht. In dem Gebiete der Condensation entspricht eine Verminderung des Anfangsdruckes für Adiabaten, welche von derselben Isotherme unter verschiedenen Anfangsdrucken ausgehen, eine starke Verminderung desjenigen Druckes, bei dem die Sättigungscurve geschnitten wird. Hierdurch wird erklärt, daſs Olszewski ein plötzliches Sieden des Wasserstoffs stets bei niedrigerem Druck beobachtete, wenn der Anfangsdruck der Adiabate unter demjenigen Werthe lag (80 Atm.),

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 267—276.

für den das Sieden im kritischen Punkt lag. War der Anfangsdruck 80 Atm. oder höher, so wurde das Sieden stets bei dem kritischen Druck (20 Atm.) beobachtet. Verfasser versucht zu schätzen, wo für Wasserstoff die beiden Uebergangstemperaturen liegen. Es ist möglich, dafs die Uebergangstemperaturen für alle Körper übereinstimmende Temperaturen sind. Für die erste Uebergangstemperatur (T_1) hat man im Mittel $\frac{T_1}{T_{krit}} = 0{,}75$ gefunden, so dafs sie für Wasserstoff bei — 242° läge; die zweite mufste zwischen — 242° und der kritischen Temperatur — 232° liegen. *W. A. R.*

B. Galitzine. Methode zur Bestimmung von Brechungsexponenten in der Nähe des kritischen Punktes[1]). — Die gewöhnlichen Methoden für die Bestimmung der Brechungsexponenten versagen mehr oder weniger bei hohem Druck und hohen Temperaturen. Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode erlaubt zwar keine Präcisionsbestimmungen, reicht aber zur Bestimmung der kritischen Temperatur vollständig aus, sie giebt den relativen Exponenten auf etwa 0,001 genau, der absolute Fehler ist $< 0{,}005$. Die Substanz befindet sich in einem zugeschmolzenen, gut cylindrischen Rohr, davor in bekannter Entfernung ein Mattglas mit zwei nah bei einander befindlichen parallelen Strichen, das mit homogenem Licht beleuchtet wird. Die Entfernung, unter der die Striche durch die Flüssigkeit oder den Dampf gesehen erscheinen, wird mit Mikroskop und Ocularmikrometer gemessen; aus der Messung kann man den Brechungscoëfficienten leicht ableiten. Mifst man nach einander in Dampf und Flüssigkeit, so ist der Fehler $\leq 0{,}001$; daraus kann man die kritische Temperatur bis auf 0,02° genau ableiten. *W. A. R.*

P. Villard. Ueber die Nebelbildung (effets de mirage) und die Dichteunterschiede, welche man in Nattererröhren beobachtet[2]). — Verfasser arbeitet mit reinstem, aus Alkohol und Borsäureanhydrid dargestelltem Aethylen. Das Gas wird in ein Nattererrohr gefüllt, welches an jedem Ende ein Thermometer trägt. Erwärmt man das Flüssigkeit enthaltende Rohr über die kritische Temperatur, so wird der Inhalt inhomogen und die Thermometer zeigen eine oft erhebliche Temperaturdifferenz, die sehr langsam verschwindet. Sie verschwindet erst, wenn in der ganzen Röhre

[1]) N. Petersbg. Acad. Bull. [5] 3, 131—161 (russisch); refer. nach dem Ref. des Verfassers Ann. Phys. Beibl. 20, 122—124. — [2]) Compt. rend. 121, 115—118.

keine Dichteunterschiede mehr zu bemerken sind. Ungleichmäfsige Erwärmung eines Rohres, dessen Temperatur wenig über der kritischen liegt, führt zu ähnlichen Erscheinungen. Es bildet sich unter der Stelle des Erwärmens eine Uebergangsschicht und eine nebelförmige Masse („une masse fluide") mit einer deutlichen Trennungsfläche. Liegt die Temperatur im unteren Theil des Rohres unter der kritischen, im oberen oberhalb, so ist der obere Theil von Gas erfüllt, dessen Dichte erheblich unter der kritischen liegt. An einer Stelle des Rohres, dem „kritischen Niveau" (Gouy), herrscht thatsächlich die kritische Temperatur; nach unten zu nimmt die Dichte in der Flüssigkeit rapid zu. Das kritische Niveau ist nicht zu sehen, weil Dichte und Brechungsindex dort nicht discontinuirlich sind. Bei Temperaturdifferenzen wenig oberhalb der kritischen entspricht einer kleinen Temperatur eine sehr grofse Dichteänderung; man wird also leicht Nebelbildung (effets de mirage) sehen; und diese läfst sich leicht nur aus Temperaturdifferenzen erklären. Der Druck an beiden Enden der Röhre differirt selten um mehr als $^1/_{100}$ Atm. und der kritische Druck liegt keineswegs immer zwischen den beiden Extremen. Dazu müfste die Fällung gerade die kritische sein. Verfasser hat das nie erreicht. Er hat also die Compressibilität der Flüssigkeit durch ihr eigenes Gewicht, wie es Gouy[1]) beschreibt, niemals beobachten können. Die Nebelbildung war mit den verschiedensten Röhrenfüllungen zu sehen. Gleichgewicht stellt sich bei den hohen Drucken, wegen der sehr langsamen Verdampfung, erst nach langer Zeit ein. *W. A. R.*

Gouy. Ueber die Nattererröhren[2]). — Damit in einem Nattererrohr das kritische Niveau möglich ist, mufs der kritische Druck zwischen den beiden Drucken am oberen und am unteren Ende des Rohrs liegen. Dazu braucht man nicht, wie Villard meint, genau die kritische Füllung an Gas, sondern kann die Füllung, wegen der enormen Compressibilität, in weiten Grenzen variiren. In zwei Röhren, in deren einer das kritische Niveau höher liegt als in der zweiten, sind die mittleren Dichten der Flüssigkeiten sehr verschieden. Constanz der Temperatur ist viel schwerer zu erreichen und complicirt die Erscheinungen viel stärker als die Gröfse der Gasfüllung. *W. A. R.*

K. Wesendonck. Ueber einige Beobachtungen des Herrn Villard, den kritischen Zustand betreffend[3]). — Villard hatte

---

[1]) JB. f. 1892, S. 239—240. — [2]) Compt. rend. 121, 201—202. — [3]) Ann. Phys. [N. F.] 55, 577—581.

1894[1]) die kritischen Temperaturen von möglichst reinem Stickoxydul und Kohlensäureanhydrid zu bestimmen versucht und in seinen mit Schwefelsäure als Manometerflüssigkeit beschickten O-Röhren das Verschwinden der Niveaudifferenzen erst einige Zehntelgrade über der („kritischen") Temperatur beobachtet, bei welcher der Meniscus verschwindet. Die Substanz erscheint oberhalb der „kritischen" Temperatur als eine homogene Masse; es ist aber oberhalb noch ein kleines Intervall vorhanden, in welchem der flüssige Zustand persistirt. Diese Anomalie läfst sich kaum auf die sehr geringen Beimengungen schieben. Die Temperatur, bei welcher der Meniscus verschwindet, kann nach Villard u. A. nicht die wirkliche kritische sein. Stets wandelt sich der Meniscus in einen nebeligen Streifen um, eine plötzliche Verdampfung mit einem momentanen Verschwinden des Meniscus findet nie statt. Diese Beobachtungen stehen mit den vom Verfasser 1894 gemachten [2]) durchaus in Einklang. Man mufs von einer kritischen Uebergangszone, nicht von einem kritischen Punkte sprechen, auch wenn eine theoretische Erklärung dieses Verhaltens schwierig ist.

W. A. R.

M. Altschul. Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur [3]). — Verfasser zählt die von verschiedenen Forschern aufgestellten Definitionen der kritischen Temperatur auf. Gegen die bequemste Methode, den kritischen Punkt zu finden, nämlich die Bestimmung der Temperatur, bei welcher der Meniscus verschwindet oder wieder auftritt, sind Einwendungen gemacht worden, weil nach den Beobachtungen von Batelli, de Heen u. A. beide Temperaturen nicht identisch sind. Verfasser weist nach, dafs eine Divergenz nur von Temperaturschwankungen des umgebenden Bades herrührt; er stellt sich Röhren dar, welche um das Quecksilberreservoir eines Thermometers herumgeschmolzen sind. Die absoluten Angaben des Thermometers sind, der starken Compression wegen, ungenau; doch die relativen sind zuverlässig. Aus zahlreichen Beobachtungen folgt, dafs der Meniscus bei genau derselben Temperatur verschwindet und auftritt für homogene Substanzen und für Lösungen. *W. A. R.*

Giulio Zambiasi. Ueber das Phänomen von Cagniard-Latour als Anzeichen des kritischen Zustandes [4]). — Verfasser will im Anschlufs an seine eigene Arbeit [5]) und die von Ramsay [6]),

---

[1]) Journ. de Phys. [3] 3, 441—451, 1894. — [2]) JB. f. 1894, S. 22—24. — [3]) Chemikerzeit. 19, 1917—1918. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 127—135. — [5]) JB. f. 1894, S. 22 ff. — [6]) Daselbst.

de Heen[1]) u. A. (1894) entscheiden, ob das Verschwinden des Meniscus thatsächlich ein Zeichen dafür ist, dafs der kritische Punkt erreicht ist. Verfasser stellt sich mit reinstem Aether (Pictet) gefüllte Röhren her; er beschreibt die Manipulationen ausführlich und polemisirt etwas gegen Ramsay. Das Verschwinden des Meniscus ist kein Zeichen für eingetretene Homogenität. Der vorher von der Flüssigkeit eingenommene Raum erscheint dunkel, weil das Licht in den auf einander folgenden Schichten mit verschiedener Dichte total reflectirt wird. Erst bei höherer Temperatur wird der Rohrinhalt durchsichtig und homogen. Beim Abkühlen tritt Blaufärbung und Meniscusbildung auf, aber beide Phänomene sind vollkommen unabhängig von einander. Schlieren-, Nebel-, Blasenbildung oder Regen ist ein Zeichen von ungleicher Erwärmung oder ungleichem Druck. Die Temperatur, bei welcher jede Spur von Trennung in zwei Schichten verschwindet, t'_c (im Mittel 193,85°), liegt der kritischen näher als diejenige, bei welcher der Meniscus verschwindet, t_m (im Mittel 192,82°), während Ramsay als kritische Temperatur 194,7° angiebt. Man kann ohne grofsen Fehler t'_c als kritische Temperatur annehmen. — Die Lage von t_m hängt von der Menge Flüssigkeit im Rohr ab, t_m steigt, wenn das Verhältnifs Flüssigkeit:Gas kleiner wird. — Es ist am praktischsten, das ursprüngliche Verhältnifs = 0,5 zu machen, dann steigt der Meniscus der Flüssigkeit, bis diese verschwindet. Die Flüssigkeit nimmt bei dieser Temperatur dreiviertel der Röhre ein. Die Stellung des Meniscus bei einer bestimmten Füllung hängt einzig von der Temperatur ab. Die Unabhängigkeit des kritischen Punktes von der Füllung der Röhre ist nicht bewiesen. Für das vom Verfasser gewählte Verhältnifs von Flüssigkeit: Gas ist das kritische Volumen etwa 4,2 ccm. Wenn auch die Ansichten von de Heen und Galitzine, dafs die Dichten der Dämpfe in der Nähe des kritischen Punktes nicht allein von der Temperatur abhängen, auf Grund von zweifelhaften Versuchen ausgesprochen sind, ist es doch *nicht* zulässig, die kritische Temperatur als diejenige zu definiren, bei welcher die Dichten von Gas und Flüssigkeit gleich werden. Denn die Dichten hängen von der Füllung ab. Die Gleichheit der Dichten tritt bei der Verschwindetemperatur des Meniscus ein, wenn die Füllung mit Flüssigkeit klein ist. *W. A. R.*

F. V. Dwelshauvers-Dery. Bemerkung über die Constitution der Materie in der Umgebung des kritischen Punktes[2]). —

---

[1]) JB. f. 1894, S. 22 ff. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 30, 570—575.

Verfasser bestimmt die Höhe der Flüssigkeitssäule in einer mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhre bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedener Behandlung der Röhre. 1. Bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur steigt die Höhe der Flüssigkeit Anfangs langsam, bleibt kurze Zeit constant und steigt in der Nähe der kritischen Temperatur stark an. 2. Bei rascherer Anheizung des Wasserbades nimmt die Flüssigkeit in derselben Röhre und bei denselben Temperaturen Anfangs rapid ab, um in der Nähe der kritischen Temperatur rasch anzuwachsen, aber ohne die im ersten Versuch beobachteten Werthe zu erreichen. 3. Von der kritischen Temperatur langsam abgekühlt, zeigt dasselbe Rohr Anfangs ein rapides Fallen, dann ein starkes, immer schwächer werdendes Steigen des Meniscus. Die Werte sind kleiner als die in beiden vorigen Versuchsreihen. 4. In einer vierten Versuchsreihe, bei welcher der Verfasser von einer höheren Temperatur ausgeht, steigt der Meniscus von Anfang an und nimmt von ca. 28° an dieselben Stellen ein, wie bei Versuch 3. 5. Der Rohrinhalt wird oberhalb der kritischen Temperatur gut durchgemischt; ein deutlicher Meniscus tritt erst bei etwas tieferer Temperatur auf. Der Verlauf der Curve ist fast wie bei 4. und einem Theil von 3. Verfasser schliefst: In der Nähe der kritischen Temperatur genügt die Kenntnifs der Temperatur nicht allein, um die Zusammensetzung des mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampfes zu bestimmen. Es scheint, dafs sich Flüssigkeit in verschieden hohem Grade in den Dämpfen auflöst. Quantitativ läfst sich bislang über den Vorgang nichts aussagen. Die Verlängerungen von Curve 1, 2 und 3 schneiden sich erst bei einer Temperatur, die beträchtlich über der kritischen liegt. Es scheint also, dafs vollkommene Homogenität erst bei höheren Temperaturen erreicht wird. Einer bestimmten Temperatur in der Nähe der kritischen entsprechen unendlich viel verschiedene gesättigte Dämpfe von verschiedener Dichte. *W. A. R.*

A. Bartoli. Ueber die elektrische Leitfähigkeit einiger Verbindungen in der Nähe ihrer kritischen Temperatur [1]). — Verfasser arbeitet in 5 mm weiten Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, in welche sehr dünne Platinelektroden eingeschmolzen sind; er mifst mit Gleichstrom und Galvanometer. Die Gefäfse stehen in einem Petroleumbad; durch einen Controlversuch wird die durch das Leitvermögen des Glases und des Petroleums benöthigte Correctur ermittelt. Benzol isolirt ober- und unterhalb der

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 205—207.

kritischen Temperatur. Methylalkohol zeigt als Flüssigkeit ein gewisses Leitvermögen, als Gas oberhalb der kritischen Temperatur hingegen nicht mehr. Schwefligsäureanhydrid verhält sich ebenso. *W. A. R.*

Kuenen. Ueber die Condensation und die kritischen Erscheinungen bei Gemischen von Aethan und Stickoxydul [1]. — Erniedrigt man den Druck in einem Gasgemisch, so tritt Condensation nicht bei einem bestimmten Druck, sondern während eines Druckintervalls auf; nur bei der kritischen Temperatur des Gemisches T_R bleibt der Druck constant: der kritische. Im *p*-*t*-Diagramm werden die „Grenzcurven", welche die Drucke der anfangenden und beendeten Condensation bei verschiedenen Temperaturen darstellen, in je einem Punkt (T_P) von der „Faltenpunktcurve" berührt. Letztere verbindet die kritischen Punkte der beiden Componenten. Ist $T_R > T_P$, $P_R < P_P$, so steigt die Menge Flüssigkeit beim Comprimiren Anfangs, erreicht ein Maximum und nimmt dann bis zum Verschwinden ab: „retrograde Condensation erster Art" nennt dies der Verfasser und hat sie in den binären Systemen: Kohlensäure-Methylchlorid und Kohlensäureluft realisirt. Ist $T_P > T_R$, so tritt beim Comprimiren die Dampfphase auf, deren Menge zunimmt, durch ein Maximum geht, abnimmt und verschwindet. Diese „retrograde Condensation zweiter Art" realisirt Verfasser zum ersten Mal in dem System: Aethan-Stickoxydul. Weiter kann in die graphische Darstellungs- und Schreibweise des Verfassers nicht eingegangen werden. — Verfasser ist durch theoretische Ueberlegungen zu dem untersuchten System gekommen. Das Aethan stellt Verfasser durch Elektrolyse von Natriumacetatlösung dar; beide Gase werden fractionirt destillirt; doch bleiben sie durch Spuren Luft ($<$ 0,005 Proc.) verunreinigt, welche die kritische Temperatur ein wenig herabdrücken. Der kritische Druck steigt daher ein wenig während der Condensation (0,43 und 0,15 Atm.). Die Gase und Flüssigkeiten werden in den geschlossenen Röhren mittelst eines emaillirten Eisenstäbchens durchgerührt, das von aufsen durch eine hin und her gehende Inductionsrolle bewegt wird! Die Angaben über die kritischen Temperaturen beider Gase schwanken etwas. Verfasser findet — ohne Correction für die kleine Luftmenge — für das Aethan 32,0°, für das Stickoxydul 36,0°. Fünf Mischungen werden untersucht mit 0,18, 0,25, 0,43, 0,55 und 0,76 Thln. Aethan in einem Volumen Gas bei 1 Atm.

[1] Phil. Mag. [5] 40, 173—194; Chem. News 71, 266.

	N_2O	18 Vol.-Proc.	25	43	55	76	C_2H_4
t_k . .	36,0	29,8	28,15	26,05	26,05	27,85	32,0
p_k . .	71,9	65,3	63,4	58,4	56,1	52,55	48,8

Die kritische Temperatur eines Theils der Gemische liegt unterhalb der kritischen Temperatur der Componenten. Für alle mehr als 10 Volumproc. Aethan enthaltenden Gemische ist $t_c < 32^0$; der niedrigste Werth, etwa 25,8°, gilt für ein Gemisch aus ungefähr gleichen Theilen beider Gase. Dergleichen ist noch nie beobachtet, widerspricht aber der van der Waals'schen Theorie nicht. Die Grenzcurven der Gemische, welche die Existenzbedingungen für zwei Phasen angeben, liegen nicht alle unterhalb der Dampfdruckcurven der Componenten. Bei jeder Temperatur giebt es also ein Gemisch mit maximalem Dampfdruck; die Zusammensetzung dieses Gemisches ist für alle Temperaturen fast dasselbe: ca. 20 Volumproc. Aethan. Für dieses und ähnlich zusammengesetzte Gemische ändert sich der Druck während der Condensation nur um weniger als $^1/_2$ Atm., weil beim Maximum beide Phasen die gleiche Zusammensetzung haben. Neu ist, dafs das Maximum bis zur kritischen Temperatur hinauf beobachtet werden kann. In den Mischungen mit 20 bis 50 Volumproc. Aethan tritt beim Comprimiren retrograde Condensation zweiter Art auf, in den anderen solche erster Art. Doch liegen T_P und T_R so nahe bei einander, dafs die Erscheinungen nicht direct beobachtet, sondern nur aus den Curven geschlossen werden konnte; vielmehr verhielten sich alle Gemische scheinbar wie homogene Substanzen. Aufser der kleinen Differenz zwischen T_P und T_R ($\pm$ 0,1°) complicirt und verwischt der Einflufs der Gravitation die Erscheinungen. *W. A. R.*

Raoul Pictet und Michael Altschul. Die kritische Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit. [Vorläufige Mittheilung[1]).] — Die kleinste Verunreinigung eines Körpers hat einen grofsen Einflufs auf die kritischen Daten. Zusatz von Alkohol zu Chloroform, der den Siedepunkt nur um 0,1 bis 0,2° änderte, setzte die kritische Temperatur um 3,8° herunter; Aehnliches gilt für Chloräthyl und Alkohol und reines und käufliches, durch Aldehyd verunreinigtes Pental. Verschiebung des Siedepunktes und der kritischen Temperatur erfolgt stets in der gleichen Richtung. In der ein wenig ausführlicheren Abhandlung in den Compt. rend. wird die Versuchsanordnung näher beschrieben. *W. A. R.*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 26—28; Compt. rend. 120, 43—45.

Rudolf Knietsch. Die kritische Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit [1]). — Verfasser hat schon im Jahre 1890 Aehnliches wie Pictet und Altschul constatirt [2]). Er hat mit Chlor gearbeitet und eine bequeme Methode angegeben, die kritische Temperatur gefahrlos und mit wenig Substanz zu bestimmen. Schon damals hielt Verfasser die Bestimmung des absoluten Siedepunktes für ein viel geeigneteres Mittel, die Identität und Reinheit von vergasbaren Substanzen festzustellen, als dies die Bestimmung des Siedepunktes bietet. *W. A. R.*

Raoul Pictet. Experimentaluntersuchungen über den kritischen Punkt von Flüssigkeiten, welche feste Körper aufgelöst enthalten [3]). — Feste Substanzen, wie Campher, Phenol, Alizarin, Guajakol, Jod, in reinstem Aether, Alkohol oder Chloräthyl gelöst, erhöhen die kritische Temperatur der Flüssigkeit bedeutend, 20- bis 100 mal so stark als den Siedepunkt. Dabei verdampfen die gelösten Körper (auch wenn die kritische Temperatur der Lösung unter ihrem Schmelzpunkte liegt) vollständig, weil die hochgespannten „Dämpfe“ ein starkes Lösungsvermögen besitzen. Beim Alizarin war zu bemerken, dafs die Verdampfung erst beim kritischen Punkte begann. Verfasser ist der Meinung, dafs auch oberhalb des kritischen Punktes eine Verflüssigung von Dampf in kleinen Bläschen stattfindet, welche aber sofort zerplatzen und durch neue ersetzt werden, so dafs Tropfenbildung unmöglich ist. In diesen Flüssigkeitsbläschen sollen sich nach der Ansicht des Verfassers die festen Körper lösen. Durch Ueberhitzung der Dämpfe müfsten die gelösten Substanzen wieder ausgeschieden werden; das Experiment ist bisher noch nicht gelungen. Die andere Annahme, dafs feste Körper unter ihrem Schmelzpunkt und bei starkem Druck vergasen und sich mit anderen Gasen mischen können, widerspricht nach des Verfassers Meinung allen Gesetzen über die Zustandsänderungen der Körper. *W. A. R.*

F. V. Dwelshauvers-Dery. Bemerkung betreffs der kritischen Temperatur von Gemischen. Bestimmung der kritischen Temperatur des Wassers [4]). — Erhitzt man ein Gemisch, z. B. von Wasser und Alkohol, in einem zugeschmolzenen Rohr, so entsteht in der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur (t_w) ein Wirbel, der in einen zweiten Meniscus übergeht. Dieser verschwindet bei der höheren Temperatur t_m; der zweite tiefere Meniscus bei der Temperatur t_d. Beim Abkühlen erscheinen beide

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 731—732. — [2]) JB. f. 1890, S. 129. — [3]) Compt. rend. 120, 64—67. — [4]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 277—281.

Menisken bei den nah bei einander liegenden Temperaturen t_r und t'_r. Für 57 proc. Alkohol liegt z. B. t_w bei 557° (absolut), t_m bei 563°, t_d bei 569, t_r bei 558, t'_r bei 555°. Um die Zusammensetzung der oberen Flüssigkeitsschicht zu bestimmen, schliefst der Verfasser das Gemisch in ein umgekehrtes U-Rohr (∩) ein und läfst die leichtere Schicht in den einen Schenkel destilliren. Während das ursprüngliche Gemisch 56 proc. Alkohol war, enthielt das Destillat — nach der kritischen Temperatur zu urtheilen — 77 Proc. Alkohol. Oberhalb t_m entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung der Gasphase. Die kritische Temperatur des Gemisches ist also T_d, wo alle Flüssigkeit verschwindet. „Diese Beobachtungen sprechen für die Annahme, dafs die Materie wenig oberhalb des kritischen Punktes inhomogen ist; vielmehr eine Auflösung von Flüssigkeit in ihrem Dampf: pseudogasförmiger Zustand (De Heen)". Sei α der Gehalt des Gemisches an Wasser, β der an Aceton oder Alkohol, T_d die kritische Temperatur des Gemisches, τ_1 die des Acetons oder Alkohols, τ_2 die des Wassers; dann gilt die lineare Gleichung

$$T_d = \tau_1 + \frac{\alpha}{\alpha + \beta}(\tau_2 - \tau_1).$$

Verfasser extrapolirt (von Lösungen, die höchstens 44 Proc. Wasser enthalten) die kritische Temperatur des Wassers zu 641° oder aus der Reihe der Aceton-Wassergemische 638°. Letztere Zahl ist diejenige von Cailletet. *W. A. R.*

G. L. Thomas und Sydney Young. Die Dampfdrucke, specifischen Volumina und kritischen Constanten von Normalhexan [1]). — Die Verfasser arbeiten mit zwei Proben reinsten, aus Propyljodid und Natrium dargestellten Hexans; beide geben dieselben Werthe:

$$d = 0{,}67696 - 0{,}000854\,t - 0{,}000001\,t^2$$

Siedepunkt bei 760 mm Druck $= 69{,}0^0 \cdot \frac{dp}{dt_{(760)}} = 22$ mm pro Grad. Dampfdruck $\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$; $a = 0{,}504206$, $b = 3{,}207975$, $c = -2{,}298881$, $\log \alpha = 0{,}00042355$, $\log \beta = 0{,}99588745 - 1$, $t = 1^0\,C + 10^0$. Die Molekularvolumina (H = 1) werden für die Flüssigkeit und den gesättigten Dampf zwischen 0° und 234,8° bezw. zwischen 60° und 234,8° gemessen. Die mittleren Dichten von Flüssigkeit und Gas sind $D_t = 0{,}3390 - 0{,}000446\,t$. Das Gesetz vom geraden Durchmesser gilt hier streng. $D_{krit} = 0{,}2343$, $Vol_{krit} = 4{,}268$ ccm, $T_{krit} = 234{,}8^0$ C, $p_{krit} = 22510$ mm. Die

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1071—1084.

kritische Dichte des Isopentans hat denselben Werth. Zwischen 170 und 280° werden die Volumina des ungesättigten Dampfes bei verschiedenen Drucken gemessen. Die zu verschiedenen specifischen Volumina des Dampfes gehörigen Werthe von $\frac{dp}{dt}$ bei verschiedenen Temperaturen werden berechnet; sie fallen ein wenig mit der Temperatur; mit steigendem Volumen werden die Abweichungen vom Mittel geringer, ganz wie beim Isopentan. Das Verhältnifs der wirklichen zur theoretischen Dichte des gesättigten Dampfes bei übereinstimmenden Drucken ist für *n*-Hexan, *i*-Pentan und Benzol sehr ähnlich. Ferner werden die Verhältnisse der absoluten Siedetemperatur zur absoluten kritischen Temperatur, des specifischen Volumens der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes zum kritischen Volumen bei übereinstimmenden Drucken für die drei Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Das erste Verhältnifs ist für Hexan etwas zu hoch. Auch in der Esterreihe steigt das Verhältnifs etwas mit dem Molekulargewicht an und ist für die Isokörper etwas kleiner als für die normalen. Die Volumverhältnisse sind für das Hexan und Benzol die gleichen, für das *i*-Pentan ergeben sich etwas kleinere Werthe. Auch in der Esterreihe waren die Volumverhältnisse vom Molekulargewicht unabhängig, aber für das Methylbutyrat etwas gröfser als für das *i*-Butyrat. *W. A. R.*

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

G. Bakker. Die Dampfdruckformel und das Gesetz des geraden Durchmessers[1]). — Man hat versucht, auf Grund der van der Waals'schen Zustandsgleichung und dem Gesetz vom geraden Durchmesser (Cailletet und Mathias) eine in weitem Bereich gültige Dampfdruckformel abzuleiten. Verfasser zeigt mit Hülfe von langen mathematischen Auseinandersetzungen, dafs die beiden erwähnten Gesetze nicht zusammen bestehen können. Die Einzelheiten der mathematischen Discussion müssen im Original eingesehen werden. *W. A. R.*

Ulrich Dühring. Erklärung betreffend die Allgemeingültigkeit des Siedecorrespondenzgesetzes[2]). — Verfasser erklärt, dafs die Controverse mit Kahlbaum[3]) wegen der Allgemeingültigkeit des Dühring'schen Siedepunktsgesetzes in den „Berichten“ nicht

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 645—657. — [2]) Ber. 28, 366—367. — [3]) JB. f. 1894, S. 27—29.

fortgesetzt werden kann, weil es dem Verfasser nicht gestattet ist, seine Beweisführung in extenso in den Berichten zu publiciren. Die Controverse wird an anderer Stelle weitergeführt. *W. A. R.*

Georg W. A. Kahlbaum. Apparat zur fractionirten Destillation bei sehr niedrigen Drucken[1]). — Die gewöhnlichen Apparate genügen für die kleinsten erreichbaren Drucke nicht. Verfasser beschreibt einen Apparat, in welchem alle Verschlüsse mit Quecksilber gedichtet sind, theils mit Hülfe von angeschmolzenen Bechern, theils mit Hülfe von Stopfen und übergestülptem, weitem Glasrohr. Die Capillare, durch welche der das Kochen regulirende Luftstrom eintritt, ist mit einer Trockenflasche verbunden, in der man die Geschwindigkeit des Luftstromes beobachtet. Der Kolben trägt aufserdem ein aufgeschliffenes Manometer und ein Siederohr, in welchem sich das Thermometer befindet, von einem doppelten Dampfmantel umgeben. Das Rohr im Vorstofs hat eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Luft und läfst das Destillat mit Hülfe eines vier Aufnahmeschälchen tragenden, drehbaren, senkrecht aufgeschliffenen Stempels in vier angeschliffene Kölbchen tropfen. Durch eine besondere Construction ist es unmöglich gemacht, dafs das Destillat durch das Fett der Schliffe verunreinigt wird. Zwischen Vorstofs und Pumpe schaltet man am besten eine mit einem Absorptionsmittel beschickte, stark gekühlte Schlange ein (Abbildung S. 393). *W. A. R.*

F. Krafft und W. A. Dyes. Ueber Destillationen mit der continuirlich wirkenden Quecksilberluftpumpe[2]). — Die Verfasser beschreiben ausführlich eine zuerst von v. Babo angegebene Combination von Wasserluftpumpe und Sprengel'scher Quecksilberluftpumpe (Abbildung S. 2585). Mit der Wasserluftpumpe wird bis etwa 15 mm vorgepumpt, das fallende Quecksilber bringt den Druck schnell unter 1 mm herunter. Die Fallröhren brauchen nur 30 bis 40 cm lang zu sein; nur ca. 600 g Quecksilber werden benöthigt. Das Quecksilber wird von der Wasserluftpumpe wieder hoch gesaugt, die Luft wird abgesaugt und das Quecksilber beginnt einen neuen Kreislauf. Mannit und Dulcit lassen sich mit Hülfe der Pumpe glatt destilliren (1 mm Druck ca. 275 bis 280°, 2,5 mm ca. 285 bis 288°, 3 bis 3,5 mm ca. 290 bis 295°). Traubenzucker ist auch im Vacuum nicht flüchtig. Bernsteinsäure sublimirt unter 2,2 mm Druck scharf und unzersetzt bei 156 bis 157° doch mufs die Badtemperatur wesentlich höher sein, weil sich zwischen Substanz und Glaswand eine schlecht leitende Dampf-

---

[1]) Ber. **28**, 392—395. — [2]) Daselbst, S. 2583—2588.

schicht befindet. Fumarsäure, Itacon- und Mesaconsäure sublimiren unzersetzt, die beiden letzteren bei tieferen Temperaturen als erstere. Citracon- und Maleïnsäure zerfallen unter Anhydridbildung. *W. A. R.*

Georg W. A. Kahlbaum. Werden mit der dynamischen Methode die normalen Siedepunkte oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten gemessen[1])? — In einem Referate der Ann. Phys. Beibl.[2]) werden die vom Verfasser angegebenen Siedetemperaturen als „Kochpunkt überhitzter Flüssigkeiten“ angesprochen. Dagegen wendet sich der Verfasser sehr scharf und bestimmt zur Controle die Siedepunkte des Toluols bei niedrigen Drucken nach zwei verschiedenen Methoden, indem er einmal direct überdestillirt und ein anderes Mal am Rückflufskühler kocht. Die nach der ersten Methode gefundenen Werthe werden in eine Curve eingetragen und die Siedepunkte intrapolirt, welche den bei der zweiten Methode angewendeten Drucken entsprechen. Die mittlere Differenz ist nur 0,07°! Die Methoden sind also einwandfrei. Der Verfasser vergleicht ferner die zu gleichen Drucken gehörigen Siedepunkte von Toluol, Benzol und Wasser, letztere nach den Tabellen von Regnault. Toluol siedet stets höher als Benzol, die Differenz steigt mit dem Druck. Unterhalb 100 mm Druck siedet (bei gleichen Drucken) Wasser höher als Toluol, oberhalb 100 mm Druck ist es umgekehrt. Die Differenzen ändern sich vollkommen regelmäfsig und man könnte mit Hülfe von einfachen Interpolationsformeln die Siedepunkte einer Substanz aus denen einer anderen Substanz berechnen; doch hätten die Formeln keinen thermodynamischen Sinn. Verfasser prüft das Dühring'sche Siedepunktsgesetz an den genannten drei Substanzen. Er nimmt die Siedepunkte des Toluols bei 30 und 760 mm als gegeben an und berechnet die zwischenliegenden Werthe aus denen von Benzol und Wasser. Aus denen für Wasser erhält man stets (bis 1°) zu hohe Werthe, aus den Daten für Benzol stets zu kleine. Bei Extrapolation würden die Differenzen noch gröfser werden. *W. A. R.*

H. Wolpert. Ueber *Siedeverzug* und Flüssigkeitsauswurf[3]). — Um beim Kochen von Flüssigkeiten im Kolben Siedeverzüge zu vermeiden, setzt der Verfasser auf den Kolben einen schweren Trichter und steckt durch dessen Rohr noch einen unten flachen Glasstab. Der Raum zwischen Rohr und Stab füllt sich dann

---

[1]) Ber. 28, 1675—1681. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 19, 321. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 164—165.

immer für Momente mit Condensflüssigkeit, so dafs der Druck auf der Flüssigkeit und damit der Kochpunkt dauernd wechselt; es bleibt dadurch die Flüssigkeit im steten Sieden. *Kpl.*

William Ramsay und Dorothy Marshall. Die Messung der latenten Verdampfungswärme einiger organischer Flüssigkeiten [1]). — Die Flüssigkeiten befinden sich in enghalsigen Flaschen, durch welche ein Platindraht geschmolzen ist. Sie stehen in weiteren mit derselben Flüssigkeit gefüllten Gefäfsen. Die äufsere Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt; wenn die innere den Siedepunkt erreicht hat, wird in ihr eine gewisse Wärmemenge durch elektrische Erhitzung des Drahtes erzeugt; die Wärme wird nur zum Verdampfen von Flüssigkeit verbraucht. Die verdampfte Menge wird durch Zurückwägen festgestellt und die Wärmemenge durch einen Parallelversuch mit Alkohol, dessen Verdampfungswärme sicher bekannt ist, ermittelt, die beiden Drähte in dem Alkoholgefäfs und in dem mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Gefäfs sind hinter einander geschaltet. Der Widerstand beider ist bekannt. Der Draht erreicht eine etwa 20° höhere Temperatur als die Flüssigkeit. Der Potentialabfall in beiden Drähten wird nach Poggendorf gemessen. Die molekulare Verdampfungswärme dividirt durch die absolute Siedetemperatur hat für Essigsäure einen anderen Werth als für Wasser und Alkohol, vielleicht weil der Essigsäuredampf aus Doppelmolekeln besteht. Auch Wasser giebt einen etwas abnormen Werth. Der äufsere Dampfmantel ist für Wärmestrahlung ganz undurchlässig. *W. A. R.*

Wm. L. Dudley. Der Zusammenhang zwischen der Verdampfungswärme von Gasen und ihrer Dichte, sowie ihrem Siedepunkt [2]). — Verfasser stellt aus der Literatur alle Daten über die Verdampfungswärme, den Siedepunkt und die Dichte beim Siedepunkt von organischen Substanzen zusammen, mufs aber eine beträchtliche Anzahl als „fehlerhaft“ ausscheiden. Die Dichte der Dämpfe beim Siedepunkt berechnet er aus der Formel (z. B. auch für Essigsäure!) und leitet die von 1 ccm Dampf absorbirte Wärmemenge aus der specifischen Verdampfungswärme H, der Dichte des Dampfes w und der Flüssigkeit W ab $\left(= \frac{H \cdot w}{W}\right)$. Diese Gröfse ist in einer homologen Reihe der Gasdichte und dem absoluten Siedepunkte proportional. In der Reihe der Ester einer Säure gilt diese Beziehung auch für die Gasdichte der Säure

[1]) Chem. News 71, 287; 72, 243. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 969—986.

selbst, nicht für den Siedepunkt; dasselbe gilt für das Wasser in der Alkoholreihe. Die Isoalkohole bilden eine Curve für sich. In jeder Esterreihe bestimmt das Säureradical den Charakter der Curve und ist die Basis der Molekularstructur, die Basen sind nur von secundärem Einfluſs. *W. A. R.*

C. E. Linebarger. Einige Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und latenter Verdampfungswärme[1]. — Verfasser giebt im ersten Abschnitt eine historische Uebersicht über die einschlägigen Arbeiten. Er zeigt, daſs Raoul Pictet (1870) schon vor Trouton (1884) das Gesetz $\frac{M\varrho}{T} = const.$ (ϱ Verdampfungswärme, M Molekulargewicht) theoretisch abgeleitet hat, desgleichen auf ganz anderem Wege 1881 van der Waals, während Trouton sein Gesetz rein empirisch gefunden hat. Le Chatelier ist durch praktische Umformung des bekannten Satzes $\frac{dp}{dT} = A\,\frac{\varrho}{T(v-v')}$ (A mechanisches Wärmeäquivalent, v Dampfvolumen, v' Flüssigkeitsvolumen) ebenfalls zu der „Trouton'schen Regel" gekommen. Im zweiten Abschnitt giebt Verfasser in einer sehr vollständigen Tabelle die specifischen Verdampfungswärmen und die Trouton'sche Constante (nebst vollständiger Literaturangabe und Kritik). Für die Alkohole, Säuren, Nitroverbindungen, das Wasser und Aceton ergeben sich zu hohe oder zu niedrige Werthe für die Constante, sonst ist die Uebereinstimmung befriedigend. Die Flüssigkeiten müssen also bei ihrem Siedepunkt unter Normaldruck in übereinstimmenden Zuständen sein. Der normale absolute Siedepunkt ist für die meisten Substanzen zwei Drittel des kritischen absoluten. Nach Goldberg und van der Waals ist

$$\frac{\varrho\mu}{T_1} = \psi\frac{T}{T_1} = \psi\left(\frac{2}{3}\right) = 14, \quad \text{also } \frac{\varrho\mu}{T} = 21,$$

was mit der Erfahrung gut übereinstimmt. Da Wasser und die Alkohole als Flüssigkeiten complex, als Dampf nicht complex sind, muſs die Verdampfungswärme und damit die Constante zu hoch ausfallen. Setzt man für Essig- und Ameisensäure ein dem associirten Zustand des Dampfes entsprechend corrigirtes Molekulargewicht in die Formel ein, so wird die Constante 20,3 bezw. 19,9 statt 13 bis 15. Ueber die höheren Säuren, die zu groſse Werthe geben, kann man zur Zeit nichts Sicheres aussagen. Für die Nitrokörper scheinen die Verhältnisse wie bei den Alkoholen zu

[1] Sill. Am. J. [3] 49, 380—391.

liegen. Man kann also aus der Gröfse der Constanten Schlüsse über die Association im flüssigen Zustand herleiten. Für andere Drucke und Temperaturen gilt die Formel von Le Chatelier, welche voraussetzt, dafs die Verdampfungswärme vom Druck und von der Temperatur unabhängig ist: $2 \log p + \frac{\varrho M}{T} = const.$ Die wenigen Versuche, welche bei kleineren Drucken gemacht sind, bestätigen die Formel gut; das Mittel der Constanten ist 40,5 (39,9 bis 43,7), während die Werthe ohne das erste Glied zwischen 25 und 34 schwanken. Mit der Correction für den Druck wird die Constante für die bei 760 mm untersuchten Substanzen 39,2. Verfasser schreibt die Formel $2 \log p_{(mm)} + \frac{m \varrho}{T_{abs.}} = 40,0$. Kennt man ϱ, so kann man Siedepunktsbestimmungen leicht auf 760 mm umrechnen; sonst kann man ϱ aus der Trouton'schen Regel berechnen; abgekürzt ist $d T = \frac{T}{380^0 \mathrm{C.}} \cdot dp$, wo C die Trouton'sche Constante für die Gruppe ist, der die zu untersuchende Constante angehört. dp darf nicht zu grofs ($<$ 50 mm) sein.

W. A. R.

W. Louguinine. Untersuchung über die latenten Verdampfungswärmen der Acetone der Fettreihe, des Octans, Decans und zweier Ester der Kohlensäure[1]). — Verfasser hat aufser der Verdampfungswärme die specifischen Wärmen der Substanzen nach der Mischungsmethode und die Aenderungen des Siedepunktes mit dem Druck für jede Substanz bestimmt. — Die angegebenen Verdampfungswärmen sind die Mittel von drei bis fünf Versuchen; die Klammerausdrücke geben die gröfste Differenz in Procenten, die letzte Columne die Trouton'sche Constante $\frac{M \varrho}{T}$.

	Spt. 760 mm	cal.	Proc.		
Dipropylaceton . . .	(143,90°)	75,94	(0,33)	20,76	20,82, 1,5 Proc. gröfste Abweichung vom Mittel.
Methylbutylaceton . .	(127,61°)	82,91	(0,41)	20,70	
Diäthylaceton	(102,46°)	90,54	(0,29)	20,74	
Methylisopropylaceton	(94,04°)	88,67	(0,18)	20,78	
Methyläthylaceton .	(79,54°)	103,44	(0,22)	21,13	
Decan	(159,45°)	60,83	(0,44)	19,98	20,15, 0,84 Proc. Abweichung vom Mittel.
n-Octan	(124,9°)	70,92	(0,34)	20,32	
Diäthylcarbonat . . .	(126,28°)	72,85	(0,16)	21,53	21,65, 0,55 Proc. Abweichung vom Mittel.
Dimethylcarbonat . .	(90,30°)	87,87	(0,09)	21,76	

[1]) Compt. rend. 121, 556—558.

$\frac{M\varrho}{T}$ ist also für jede Gruppe ziemlich constant, ändert sich aber von einer Gruppe zur anderen stark (26,5 bis 19,8). Bestimmt man den Werth für eine Substanz einer Reihe, so kann man die Verdampfungswärme jedes Gliedes derselben Reihe bis auf 1 bis 1,5 Proc. sicher berechnen. *W. A. R.*

G. Bakker. Ueber die innere Verdampfungswärme [1]). — Nernst leitet in seinem Lehrbuche (1893) S. 203 unter Annahme der van der Waals'schen Zustandsgleichung für Flüssigkeiten folgende Beziehung zwischen der Verdampfungswärme λ, dem Volumen des Dampfes v_0 und der Flüssigkeit v'_0, dem Druck p und der van der Waals'schen Constante a ab

$$\lambda - p(v_0 - v'_0) = a\left(\frac{1}{v'_0} - \frac{1}{v_0}\right)$$

und bezeichnet sie als neu. Verfasser zeigt, dafs schon 1890 Fuchs dieselbe Gleichung aufgestellt hat [2]) und dafs er selbst sie in etwas anderer Form, unabhängig von der van der Waals-schen Gleichung schon im Jahre 1881 abgeleitet hat [3]). *W. A. R.*

G. van der Mensbrugghe. Die Verdampfung von Flüssigkeiten und die grofsen Capillaritätstheorien [4]). — Die freiwillige Verdampfung fast aller Flüssigkeiten an der Oberfläche führt nothwendig zu folgenden Schlüssen, welche mit den Theorien über die Capillarität von Gaufs, Laplace, Poisson u. A. nicht im Einklang stehen: 1. Die oberste Flüssigkeitsschicht mufs eine nach aufsen hin abnehmende Dichte haben. 2. Wegen der Verdampfung darf man für Bläschen, dünne Flüssigkeitslamellen u. dergl., die Masse und das Volumen der Flüssigkeit nicht als invariabel ansetzen. 3. Die Oberflächenschicht ist nicht im Gleichgewicht. Die Vernachlässigung dieser drei Sätze hat die Mathematiker dazu geführt, die Verdampfung und die Contractibilität der Flüssigkeiten zu ignoriren. Vielmehr hat die Verdampfung und die Oberflächenspannung ein und dieselbe Ursache [5]). *W. A. R.*

G. van der Mensbrugghe. Ueber die in der Oberflächenschicht einer Flüssigkeit constatirten Erscheinungen [6]). — Die Oberflächenschicht einer Wassermasse, die Verfasser $^1/_{20000}$ mm dick annimmt, verliert pro Secunde ein Fünftel ihrer Masse durch Ver-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 519—520. — [2]) Exner's Repert. 26, 345—349. — [3]) Dissert. Schiedam, 1888; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 13, 371—373. — [4]) Compt. rend. 121, 461—462. — [5]) Belg. Acad. Bull. [3] 26, S. 37—71; Ann. soc. scientif. d. Bruxelles 18, 1. Jan. 1894. — [6]) Belg. Acad. Bull. [3] 30, 488—494.

dampfung. Beim Aether erneuert sich die Schicht sogar zehnmal in der Secunde; man kann also nicht, wie es die Mathematiker und Physiker thun, behaupten, dafs in allen Theilen der Flüssigkeiten Gleichgewicht herrscht. Speciell bei der Behandlung der Oberflächenspannung wird man durch diese Annahme zu Schlüssen geführt, welche mit den Thatsachen nicht in Einklang stehen. Verfasser hat eine für Flüssigkeiten und feste Körper geltende Theorie aufgestellt, welche Oberflächenspannung und Verdampfung auf die gleichen Ursachen zurückführt. Um einen Punkt innerhalb der Flüssigkeit denkt sich der Verfasser eine Kugel gelegt mit einem Radius gleich der Wirkungsweite der molekularen Anziehung. Verfasser untersucht nun die Kräfte, welche die benachbarten Molekeln in den Kreis hineinziehen, d. h. den Grad der Cohäsion an jener Stelle bedingen; ihnen halten abstofsende Kräfte das Gleichgewicht. Betrachtet man eine gleiche Kugel, welche in der Oberflächenschicht gelegen ist, so mufs der Grad der Cohäsion nach aufsen zu abnehmen und an der Oberfläche selbst ein Minimum werden; also sind dort auch die Repulsivkräfte, welche zur Ueberwindung der Cohäsion benöthigt werden, am kleinsten; und ihr nicht compensirter Antheil setzt sich in tangentialer Richtung zu einem Zug zusammen, der Oberflächenspannung; senkrecht zur Oberflächenspannung spürt man die Summe der Repulsivkräfte als Dampfspannung. Im Gegensatz zu dieser Anschauung, die direct zu mefsbaren Gröfsen führt, läfst sich der von Laplace angenommene Molekulardruck, der ins Innere der Flüssigkeit gerichtet ist, nicht experimentell constatiren. Verfasser beschreibt einen Modellversuch (mit Gummikugeln), der das Spiel der Kräfte in vollkommenen elastischen Körpern illustriren soll. Uebt man in einem System von ganz elastischen Körpern, welche sich mit ungleichen Anziehungskräften einander zu nähern streben, einen localen Druck aus, so setzt sich der Druck von Theilchen zu Theilchen fort und entfernt sie ungleich weit von einander, um so weiter, je kleiner die Cohäsionskräfte sind, am meisten an der Oberfläche. *W. A. R.*

William Sutherland. Bemerkungen über die thermodynamische Theorie der Capillarität von van der Waals[1]). — Van der Waals hatte 1894[2]) eine continuirliche Aenderung der Dichte beim Uebergang eines Stoffes aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand angenommen und in seiner Formel zu seiner Verwunderung keinen Ausdruck für die Oberflächen-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **17**, 536—538. — [2]) Daselbst **13**, 657—725.

spannung gefunden. Die Capillarkraft ist in einen discontinuirlichen Uebergang an der Trennungsfläche gebunden, kann also bei van der Waals' Annahme nicht in die Formel eingehen. Man mufs den Begriff Continuität an der Oberfläche einer Flüssigkeit scharf definiren. Wahrscheinlich spielt sich der Uebergang von flüssig in dampfförmig in einer Schicht von wenigen Molekeln Dicke ab und ein continuirlicher Uebergang findet wahrscheinlich nicht statt, so dafs eine einfache Integration nicht angängig ist. Ebenso wenig darf man die molekulare Vertheilung der Masse durch eine continuirliche ersetzen und integriren. Es ist daher leicht möglich, dafs die bekannten Capillaritätstheorien die natürlichen Thatsachen nicht darstellen. *W. A. R*

Th. Lohnstein. Zur Berechnung der Capillaritätsconstanten aus Messungen an Tropfen mittlerer Gröfse[1]). — G. Meyer hat[2]) die Capillaritätsconstante von Quecksilber gegen Wasser und verschiedene Lösungen mittelst einer von Poisson abgeleiteten Formel nach einer Methode von A. König berechnet. Verfasser zeigt, dafs die Formel nur für grofse Tropfen, nicht für die von G. Meyer gemessenen gilt. Sie liefert für den Radius unendlich kleiner Tropfen einen endlichen Grenzwerth, statt Höhe = Breite. Je kleiner also die Tropfen sind, desto gröfser werden die Fehler. Verfasser leitet eine streng gültige Formel ab, welche zwei Grenzwerthe für die Capillaritätskonstante ergiebt, und eine zweite, nach welcher man mittelst des Newton'schen Annäherungsverfahrens den genauen Werth berechnen kann. Die mathematischen Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. G. Meyer fand z. B. nach der ungültigen Formel von Poisson für die Capillaritätsconstante von Quecksilber gegen Luft $57{,}2\,\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$, Verfasser berechnet nach der ersten Formel zwischen 41,64 und 48,33, nach der zweiten 43,68. Sieg fand (Diss., Berlin 1877) nach einer Formel, welche etwas zu grofse Werthe liefert, 44,53. Für Quecksilber gegen 8proc. Schwefelsäure berechnete G. Meyer $38{,}1\,\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$, Verfasser findet nach der ersten Formel zwischen 31,04 und 36,11, nach der zweiten $32{,}51\,\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$. *W. A. R.*

Konstantin Thaddéeff. Ueber gewisse aus dem Gewichte der Tropfen geschmolzener Metalle sich ergebende Gesetzmäfsig-

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 54, 713—723. — [2]) Daselbst 53, 862—867.

keiten [1]). — Erhitzt man eine Metallstange mit einem Bunsen-Brenner zum Schmelzen, so sind die Gewichte der abfallenden Tropfen von grofser Constanz. Für Zinn-Blei-Wismuth und Cadmiumstangen vom gleichen Durchmesser ist das Product aus Tropfengewicht und Atomgewicht fast dasselbe, für Antimon ist der Werth kleiner, für Zink dreimal so grofs als der Werth für Antimon. Erhitzt man nur das Ende der Stange mit einer Stichflamme und achtet darauf, dafs sich keine Abschmelzkegel bilden, so behalten Zink und Antimon die Gröfse der Tropfen bei, die der übrigen Metalle wächst. Für Zinn, Zink, Wismuth, Cadmium und Blei ist das Product aus Tropfen- und Atomgewicht angenähert dasselbe; für Antimon ein Drittel des Werthes. Auch Quincke [2]) fand für das Product aus Capillaritätsconstante und Atomgewicht bei Cadmium und Wismuth denselben Werth, für Antimon einen dreimal so kleinen. Wahrscheinlich haben die Metalle mit der gleichen Zahl von Atomen im Molekül ein gleiches Product, wie es Quincke für Verbindungen gleicher Constitution gefunden hat. Quincke hatte [entgegen Dupré [3])] einen Zusammenhang zwischen Capillaritätsconstante und Aequivalentgewicht geleugnet und nur angegeben, dafs die Volumina vieler Tropfen gleich sind (z. B. Blei-Wismuth einerseits, Zinn-Cadmium andererseits). Letzteres bestätigt der Verfasser. Eine von Dupré angegebene Formel über den Zusammenhang zwischen Capillaritätsconstante, Dichte und Tropfengewicht kann der Verfasser nicht bestätigen. *W. A. R.*

J. Traube. Bemerkung zu vorstehender Arbeit [4]). — Verfasser hat 1891 [5]) die citirten Arbeiten von Quincke abfällig kritisirt und hält sein Urtheil aufrecht. Es besteht nur ein Zusammenhang zwischen dem Tropfengewicht und der Anzahl der Ionen. Es ist schwer, die Abtropffläche streng constant zu halten; ohne das erhält man aber keine constanten Zahlen. Verfasser hält die Werthe von Thaddéeff für sehr wenig beweiskräftig. *W. A. R.*

Mathias Cantor. Ueber die Condensation von Dämpfen [6]). — Die Condensation an kleinen, festen Partikelchen erfolgt durch Nebelbildung, an grofsen, festen oder flüssigen Wänden als Thaubildung. Thau- und Sättigungstemperatur sind nur identisch, wenn die Condensation an der Flüssigkeit, aus welcher der Dampf besteht, auftritt. Im anderen Fall treten capillare Erscheinungen

---

[1]) Ber. 28, 195—202. — [2]) Pogg. Ann. 134, 356; 135, 621; 138, 142. — [3]) Ann. chim. phys. [4] 9, 328. — [4]) Ber. 28, 419. — [5]) JB. f. 1891, S. 176. — [6]) Ann. Phys. [N. F.] 56, 492—508.

ins Spiel und die Differenz zwischen Sättigungs- und Thautemperatur ist negativ oder positiv, je nachdem die Flüssigkeit auf der Fläche, an welcher die Condensation statthat, ausbreitet oder nicht. Verfasser betrachtet einen umkehrbaren Kreisprocefs: der Dampf wird von der ursprünglichen Temperatur auf die Thautemperatur gebracht, auf einer Flüssigkeit, mit der sich der condensirte Dampf nicht mischt, niedergeschlagen, von ihr entfernt, mit anderer Flüssigkeit vereinigt und wieder verdampft. Sei T_1 die Oberflächenspannung der freien Wasserfläche, T_2 die der anderen Fläche, T_{12} die an der Berührungsstelle auftretende Spannung, l die molekulare Wirkungsweite, ϑ_1 die Temperatur der beginnenden Condensation, φ_1 der Sättigungsdruck des Wasserdampfs bei ϑ_1, p_0 der bei der Sättigungstemperatur ϑ_0, s_1 das specifische Gewicht der Flüssigkeit; dann ist

$$T_1 + T_{12} - T_2 = -\frac{R s_1 \vartheta_1}{2} l \,.\, log \frac{p_1}{p_0}.$$

Hieraus ist l zu berechnen. Ist die Dicke der condensirten Schicht $= l$, so verschwindet der Einflufs der Unterlage und Thau- und Sättigungstemperatur werden gleich. Man kann also ϑ_1 an Flüssigkeiten, auf denen sich Wasser ausbreitet, nicht beobachten ($\vartheta_1 > \vartheta_0$). Den anderen Fall, Wasser auf Petroleum, untersucht der Verfasser und findet $l = 6{,}5 \times 10^{-6}$ mm; einen Werth, dessen Gröfsenordnung vollkommen mit denen von Quincke, Drude, Oberbeck, Schreber u. A. übereinstimmt. Im anderen Fall, wo die Condensation auf Quecksilber stattfindet, mufs die Oberflächenspannung des Quecksilbers durch die condensirte Schicht vermindert werden; das zeigt der Verfasser: Hg in reiner Luft 45,23, 44,78 und 44,51, in mit Benzoldampf gesättigter 42,06 und 40,48, in mit Amylalkohol gesättigter 41,09 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$! Grofse Flächen aus Substanzen mit grofser Oberflächenspannung lassen sich schlecht sauber halten, denn für Substanzen mit kleiner Capillarconstante kann an der grofsen Fläche die Zimmertemperatur schon Thautemperatur sein; wird der Beschlag sichtbar, so ist die Fläche auf die Sättigungstemperatur abgekühlt; bei derselben Temperatur verschwindet der Beschlag auch wieder. Hingegen besteht auf fettigen Flächen ein Unterschied zwischen den Temperaturen, bei denen der Beschlag erscheint und verschwindet; letztere ist die Sättigungstemperatur. Für hygrometrische Bestimmungen mufs man darauf achten! Zum Schlufs überträgt Verfasser seine Beobachtungen an übersättigten Dämpfungen auf

eben solche Lösungen. Ist die Lösung ganz homogen, so kann die Ausscheidung nur an den Grenzflächen stattfinden. *W. A. R.*

Émile Gossart. Erwärmung und Capillarität[1]). — Verfasser untersucht die Bildung, Existenzmöglichkeit und die Eigenschaften von sphäroidalen Flüssigkeitstropfen auf festen Unterlagen (Leidenfrost), in Flüssigkeiten und auf Flüssigkeiten („rollende Tropfen"). Für diese Tropfen ist der hydrastische Druck und die Oberflächenspannung an allen Stellen constant, sie sind „homotrop". Die Hauptschlüsse aus den Versuchen des Verfassers sind: 1. Die Leidenfrost'schen Tropfen halten sich auf vollkommen polirten Platten, auch unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit, während man früher (Bautigny und Baudrimont) eine Differenz von mindestens 40 bis 50° zwischen Platten- und Tropfentemperatur annahm. Für schlecht polirbare Platinplatten findet der Verfasser das bestätigt. Die Explosionen der Tropfen beim Erkalten der Platten sind nur secundäre Erscheinungen, durch Rauhigkeiten der Platten verursacht. Verfasser mifst die Temperaturdifferenzen mit dem Le Chatelier'schen Thermoelement. Auf staubfreien, hoch polirten Silber- oder Goldplatten flacht sich der Wassertropfen, z. B. bei 80°, ruhig ab und benetzt die Platte, Alkoholtropfen z. B. bei 75°, Amylalkoholtropfen bei 130°. Im Vacuum kann man noch tiefere Temperaturen erhalten. 2. Wenn man Tropfen einer schweren Flüssigkeit (*G*) mit grofser Oberflächenspannung in ein mit einer leichteren Flüssigkeit (*M*) gefülltes Gefäfs auf eine flüssige oder feste, hoch polirte Unterlage (*S*) fallen läfst, so erhält man, wenn *M* eine kleinere Oberflächenspannung hat als *G*, sphäroidale Tropfen mit denselben Eigenschaften und Bildungsursachen wie die Leidenfrost'schen. Quecksilber auf Glas bildet keine solche Tropfen, wohl aber, wenn es durch eine minimale Schicht Wasser oder Alkohol vom Glas getrennt ist. Man hat es hier mit einer „caléfaction par voie humide" zu thun. Die dünne Trennungsschicht (z. B. von Wasser oder Alkohol) weist Verfasser folgendermafsen nach. Das Quecksilber greift trotz seiner Leichtbeweglichkeit die Goldplatte nicht an. Der elektrische Strom kann nicht vom Gold zum Quecksilber gelangen; erst wenn die dünne Flüssigkeitsschicht verdampft ist. Man kann auch Tropfen von derselben Substanz (z. B. KNa) auf einander rollen lassen. Die Natur der Unterlage ist ganz ohne Belang. Wenn die Tropfen bildende Substanz eine kleinere Oberflächenspannung hat als die andere, halten sich die Tropfen höchstens

[1]) Ann. chim. phys. [7] 4, 391—423.

secundenlang und das nur in lufthaltigen Flüssigkeiten. Ist die Entfernung des Tropfengipfels vom Aequator $= a$, so ist für die Sphäroide die Dicke $= a\sqrt{2}$, für die anderen Tropfen stets $< a\sqrt{2}$. Diese von der Theorie geforderte Beziehung bestätigt der Verfasser für Quecksilber auf Glas in verschiedenen Flüssigkeiten. [Diese sphäroidalen Flüssigkeitstropfen sind von den der Schwere entzogenen Plateau'schen Tropfen (z. B. Oel in gleich dichtem Wasser-Alkoholgemisch) total verschieden.] 3. Die rollenden Tropfen sind von der Unterlage durch einen Dampfmantel getrennt; in ganz seltenen Fällen kann ein Luftpolster an seine Stelle treten. Flüssigkeiten mit kleiner oder zu grofser Dampfspannung oder zu grofser Verdampfungswärme (Wasser) bilden keine rollenden Tropfen. Während gewöhnliche Schwefelsäure das Phänomen nicht zeigt, sieht man es bei rauchender Schwefelsäure leicht, ebenso bei gewöhnlicher Schwefelsäure in hohen Temperaturen. Am besten beobachtet man die Tropfenbildung auf einer sanft abschüssigen Hyperbelfläche (zwischen zwei unter einem kleinen Winkel zusammenstofsenden Glasplatten). Viscose Flüssigkeiten zeigen das Phänomen am leichtesten. Die Unterlage und der Tropfen müssen aus der gleichen oder aus ganz ähnlichen (z. B. isomeren) Flüssigkeiten bestehen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Absorbirbarkeit des Dampfes arbeiten sich entgegen. Durch Zufügen eines indifferenten Stoffes kann man das Verhältnifs der beiden Kräfte variiren. Verfasser versucht aus der Möglichkeit der Tropfenbildung Schlüsse auf Gleichheit von Flüssigkeiten zu ziehen, kleine Spuren von Verunreinigungen in ätherischen Oelen nachzuweisen. Er setzt seine Methode, die er „analyse par homéotropie" nennt, ausführlich aus einander, giebt aber in dieser Abhandlung kein Versuchsmaterial. *W. A. R.*

William Sutherland. Weitere Studien über die Molekularkraft [1]. — Verfasser hat früher [2]) aus Werthen der Oberflächenspannung, der Dichte beim Siedepunkt u. s. w. Werthe für eine Molekularconstante $M^2 l$ abgeleitet und sie in „dynische Aequivalente" zerlegt ($M^2 l = 6\,S + 0{,}66\,S^2$, wo S die Anzahl CH_2-Gruppen in demjenigen Paraffin bedeutet, dem der betreffende Körper in Bezug auf den Werth der Molekularattraction entspricht). Organische und anorganische Körper verhalten sich verschieden. Verfasser studirt im ersten Theil dieser Arbeit organische Verbindungen und zerlegt die Werthe von $M l^{1/3}$ nach den

[1]) Phil. Mag. [3] 39, 1—46. — [2]) Daselbst 35, 260 ff.

Componenten; meist setzt sich $M l^{1/2}$ additiv aus den Werthen für die Einzelatome oder Atomgruppen zusammen. Zwischen den dynischen und den Refractionsäquivalenten besteht ein enger Zusammenhang, oft strenge Proportionalität; d. h. beide Constanten sind dem Volum des Atoms proportional; das gilt für Cl, Br, J, O, S, N und nicht mit H verbundenes C in organischen Verbindungen. Die Anziehungskraft eines Atoms ändert sich mit seiner chemischen Function; ist aber, wenn diese constant bleibt, constant. Für die Metalle und Metalloide in anorganischen Verbindungen, festen oder flüssigen, liegen die Verhältnisse etwas anders. Die Werthe von $M l^{1/2}$ für die festen Substanzèn werden mit viel Schätzungen, Correctionen und Annäherungen aus den Oberflächenspannungen beim Schmelzpunkt oder nach einer vom Verfasser aufgestellten „kinetischen Theorie der festen Körper“ [1]) abgeleitet. Eine eingehende Besprechung der Methoden und Resultate ist kaum möglich. Die beiden Reihen von Werthen stimmen ziemlich gut überein. Für die flüchtigen Substanzen wird aufser der zweiten Methode noch die vom Verfasser früher [2]) abgeleitete Formel hinzu: $M^2 l = 1190 \times 10^{-6} M v_1 T_b$, wo M das Molekulargewicht, T_b der absolute Siedepunkt und v_1 das specifische Volumen bei dieser Temperatur bedeutet. Die nach beiden Methoden gewonnenen Resultate differiren nur um 8 Proc. Ist R ein n-werthiges Atom mit n-einwerthigen Atomen S verbunden, so ist

$$(M^2 l)^{1/2} = \frac{F_r + F_\varrho}{n^{1/2}},$$

doch findet Verfasser in jeder Gruppe des periodischen Systems „Unregelmäfsigkeiten“. Für die einbasischen Säureradicale hat das Verhältnifs zwischen dem Antheil an der Molekularkraft F und dem Volumen (B) denselben Werth wie für die organischen Atome und Radicale, bei mehrbasischen Säureradicalen erhält man denselben Werth (ca. 10), wenn man $\frac{2B}{F}$ setzt, unabhängig von der Zahl der Basicität! Die Metalle nehmen in ihren Alkylverbindungen einen weit gröfseren Raum ein, als in den anorganischen; ebenso sind die Werthe von F doppelt so grofs als in den anorganischen Salzen, ganz unabhängig von der Werthigkeit der Metalle. Für die Metalle ist $\frac{B}{F}$ nicht constant, sondern $F^2 = aB + b$, wo a und b für jede Familie constant ist, für die

[1]) Phil. Mag. 32, 31—43, 215—226, 524—553. — [2]) Daselbst 35, 260 ff.

Reihen der Metalloide hat $\frac{B}{F}$ (bis auf den eine Ausnahme bildenden Kohlenstoff) etwa denselben Werth 10 wie für die organischen, nicht metallischen Atome und Radicale. Schliefslich werden die Werthe von $M^2 l$ nach der vom Verfasser abgeleiteten zweiten Methode für die Elemente bestimmt. Die Anziehungskraft eines metallischen Atoms der Hauptfamilie ist der Quadratwurzel seines Volumens und der Quadratwurzel seiner Valenz proportional. In den Unterfamilien ist die Proportionalitätszahl ein einfaches Multiplum der für die Hauptfamilie geltenden Zahl. Wahrscheinlich ist die latente Verdampfungswärme für jedes Grammäquivalent Metall fast gleich grofs. Die aus der Oberflächenspannung der Metalle abgeleiteten Werthe von $M^2 l$ stimmen mit den obigen absolut nicht überein, weil die Elemente in sehr verschiedenem Mafse associirt sind; hier lassen sich bislang auch keine ausreichenden Correctionen anbringen. Verfasser schliefst: Der Factor $M^2 l$, der in die Anziehung von gleichartigen Molekülen vom Molekulargewicht M(H = 1) eingeht, stellt $A m^2$ in dem Ausdruck $\frac{3 A m^2}{r^4}$ für die Anziehungskraft zweier Molekeln von der Masse m dar. Er kann in zwei Factoren $M^{1/2} l$ zerlegt werden, welche sich aus Zahlen zusammensetzen, welche für die das Molekül aufbauenden Atome charakteristisch sind. Der Zerlegung in zwei gleiche Factoren entspricht derselbe Procefs bei der Anziehung ungleicher Molekeln; $\sqrt{M^2 l}$ entspricht den Factoren $m\sqrt{A}$; letzteren Ausdruck bezeichnet man besser mit a; die Anziehung zwischen zwei Molekeln mit den Massen m_1 und m_2 ist also $\frac{3 a_1 a_2}{r^4}$. Die Molekularanziehung a kann also in atomare Factoren zerlegt werden. Die Parameter für jedes Atom sind für den elementaren Zustand und in einer Verbindung verschieden, also abhängig von der chemischen Function des Atoms; doch giebt es Uebergänge zwischen dem elementaren und verbundenen Zustande. Die „kinetische Theorie der festen Körper“, die bisher nur auf die Metalle angewendet war, kann auf die festen Verbindungen ausgedehnt werden. Sie wird sehr gestützt durch die Uebereinstimmung der Werthe, welche nach dieser Theorie und nach einer davon ganz unabhängigen Methode berechnet sind. *W. A. R.*

Ph. A. Guye. Bestimmung des Molekulargewichts von Flüssigkeiten. Anwendung auf die Kohlenwasserstoffe [1]). — Die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 34—58

Kenntnifs der kritischen Temperatur, des kritischen Druckes, des Siedepunktes bei einem anderen Druck (z. B. Atmosphärendruck) und der Molekularrefraction genügt, um das Molekulargewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen. Verfasser behandelt die von Landolt und Jahn[1]) (1892) und Altschul[2]) (1893) untersuchten Kohlenwasserstoffe. Sei der kritische Coëfficient *K* das Verhältnifs von absoluter kritischer Temperatur zu kritischem Druck und *R* die Molekularrefraction für unendlich lange Wellen (aus der Cauchy'schen Interpolationsformel berechnet). Dann ist, wenn das Molekulargewicht richtig gewählt ist und auch für den kritischen Zustand gilt, $\frac{K}{R}$ etwa = 1,8. Für die erwähnten Kohlenwasserstoffe ergiebt sich in der That 1,7 bis 2,2. Man darf nicht die Diëlektricitätsconstante als Brechungscoëfficient für unendlich lange Wellen in die Formel einsetzen! Die kritischen Atomcoëfficienten sind für Wasserstoff 0,57 (Druckfehler in der Originalabhandlung!), für Kohlenstoff 1,35, für eine Doppelbindung 0,88. Stimmt der so berechnete kritische Coëfficient mit dem gefundenen überein, so ist das angenommene Molekulargewicht, wenigstens für den kritischen Zustand richtig. (Die Zahl für die Doppelbindung scheint zu hoch zu sein; die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen ist ohne Berücksichtigung der Doppelbindungen in den aromatischen Substanzen durchweg besser als mit Einsetzung des Factors für die drei Doppelbindungen.) Um zu erkennen, ob sich das Molekulargewicht beim Uebergang vom kritischen in den flüssigen Zustand ändert, genügt es, den Werth von $f = \frac{\log p_{krit.} - \log p}{T_{krit.} - T} \cdot T$ zu berechnen. Ist er, wie bei den hier berücksichtigten Kohlenwasserstoffen 2,8 bis 3,2, so findet keine Polymerisation statt. Ramsay und Shields[3]) sind mit einer ganz anderen Methode für zwei der hier untersuchten Substanzen, das Octan und das Benzol, zu demselben Schlufs gekommen. *W. A. R.*

Adolf Heydweiller. Der Temperatureinflufs auf die innere Reibung von Benzol und Aethyläther oberhalb ihres Siedepunktes[4]). — Verf. hofft, aus der Bestimmung von physikalischen Constanten von Flüssigkeiten, die sich auf ein weites Temperaturgebiet erstreckt, wie Eötvös, Ramsay und Shields zu Aufschlüssen über den Molekularzustand der Flüssigkeiten zu kommen. Er bestimmt

---

[1]) JB. f. 1892, S. 473. — [2]) JB. f. 1893, S. 25—26. — [3]) JB. f. 1893, S. 37. — [4]) Ann. Phys. [N. F.] 55, 561—576.

die innere Reibung von Benzol und Aether in geschlossenen ringförmigen Röhren, die aufser der zu untersuchenden Substanz Quecksilber enthalten. Die Röhren verengen sich an einer Stelle zu einer Capillare; durch diese wird die Flüssigkeit, nach geeigneter Umkehrung des Rohres, mit Hülfe des Quecksilbers hindurchgeprefst und die Geschwindigkeit mit Kathetometer und einer Viertelsecundenuhr gemessen. Für die von der Ausströmungsgeschwindigkeit herrührende Abweichung vom Poiseuille'schen Gesetz wird eine Correction angebracht. Hier sei nur die uncorrigirte Formel angegeben, in der η den Reibungscoëfficienten, k eine nur von der Form des Gefäfses abhängige Constante, h_1 und h_2 den halben Niveauunterschied des Quecksilbers zu den Zeiten t_1 und t_2, ϑ die Temperatur in Celsiusgraden, α den Ausdehnungscoëfficienten des Glases, s und σ die Dichte von Quecksilber und Flüssigkeit bedeutet:

$$k\eta = \frac{lg\,h_1 - lg\,h_2}{(t_2 - t_1)} \frac{1}{(1 + \alpha\vartheta)} \frac{s - \sigma}{s_0 - \sigma_0}.$$

Die bei tieferen Temperaturen ausgeführten Messungen unterscheiden sich von den absoluten Wykander's[1]) um einen ganz constanten Factor. Doch scheinen dessen Messungen um 11 Proc. zu hohe Werthe ergeben zu haben. Mit dieser Correction findet der Verfasser folgende Zahlen (abgekürzt):

	$\eta \times 10^3$			$\eta \times 10^3$	
ϑ	Aethyläther	Benzol	ϑ	Aethyläther	Benzol
7,8	2,59	—	63,7	1,57	—
14,8	—	6,38	78,6	1,39	2,87
17,0	2,38	—	99,8	1,16	—
30,3	2,10	—	100,1	—	2,36
30,8	—	4,99	131,7	—	1,77
46,9	—	4,04	161,4	—	1,36
47,1	1,82	—	185,4	—	1,13

Innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes, etwa zwischen den reducirten Temperaturen (τ) 0,62 bis 0,83 ist für Methylchlorid (Stoll und de Haas), Aether und Benzol $\eta = C.e^{-\gamma\vartheta}$, wo C und γ zwei Constanten sind. In der Nähe der kritischen Temperatur ($\tau > 0{,}83$) ist η zu grofs, bei niedrigeren Temperaturen ($\tau < 0{,}62$) zu klein. In dem dazwischen liegenden Intervall ist $\frac{d\,lg\,10^3\eta}{d\vartheta}$ für alle drei Flüssigkeiten fast gleich und für $\tau = 0{,}865$

[1]) JB. f. 1879, S. 86.

hat η für alle drei Flüssigkeiten fast denselben Werth (10^{-8}). Die Constante γ in der obigen Gleichung ist gleich dem relativen Temperaturcoëfficienten $\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{d\vartheta}$ in dem betreffenden Intervall. Die Untersuchung associirender Stoffe mufs zeigen, ob die beobachteten Regelmäfsigkeiten allgemein gültig sind. *W. A. R.*

Louis Bruner. Die specifische Wärme von überschmolzenen Flüssigkeiten [1]). — Verfasser arbeitet mit Thymol und Parakresol nach der Mischungsmethode. Das Thymol kann er 90°, das Parakresol 25° unter dem Schmelzpunkt flüssig erhalten. Die specifische Wärme des Thymols steigt bis gegen 60° an, fällt dann bis 100° sehr schwach (um ca. 5 Proc.) ab; der Anstieg ist in der Nähe des Schmelzpunktes (45 bis 55°) am stärksten. Für das Parakresol ergiebt sich eine schwach ansteigende Curve ohne Maximum. Unter dem Schmelzpunkt ist die specifische Wärme von der der festen Substanz sehr verschieden und geht continuirlich in die specifische Wärme oberhalb des Schmelzpunktes über. Fällt man Menthol, Thymol oder Parakresol durch Wasser aus einer Lösung in Essigsäure oder dergl. aus, so scheiden sie sich auch bei tiefen Temperaturen als Flüssigkeiten ab, die allmählich erst fest werden. Verfasser nennt den Vorgang „Ueberschmelzung durch Fällung". *W. A. R.*

Massol u. Guillot. Die specifische Wärme von überschmolzener Ameisen- und Essigsäure. Veränderungen, die am Thermocalorimeter von Regnault anzubringen sind, um die specifischen Wärmen einer grofsen Zahl von überschmolzenen Flüssigkeiten bestimmen zu können [2]). — Für Versuche mit überschmolzenen Flüssigkeiten eignet sich das Regnault'sche Thermocalorimeter sehr, wenn man sich nicht zu weit von 0° zu entfernen braucht. Die Verfasser stellen ihre Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Ameisensäure (+ 7,5°).

Temperaturgrenzen	Mitteltemperatur	Aggregatzustand	Specifische Wärme	Beobachter
0 bis 100°	50°	flüssig	0,518	Petterson
20 „ 80	50	—	0,517	M. u. G.
0 „ 47	23,5	—	0,512	Petterson
3 „ 26	15,5	flüssig u. überschm.	0,514	M. u. G.
3 „ 7	5	überschmolzen	0,544	M. u. G.
— 5 „ + 5	0	fest	0,656	M. u. G.

[1]) Compt. rend. 120, 912—914. — [2]) Daselbst 121, 208—210.

Essigsäure (+ 16,5°).

Temperaturgrenzen	Mitteltemperatur	Aggregatzustand	Specifische Wärme	Beobachter
26 bis 76°	61,0°	flüssig	0,522	Berthelot
0 „ 100	50,0	—	0,497	Petterson
21 „ 52	37,5	—	0,493	Marignac
15 „ 20	17,5	—	0,462	Regnault
12 „ 21	16,5	flüssig u. überschm.	0,473	M. u. G.
4 „ 8	6,0	fest	0,618	M. u. G.

Die specifischen Wärmen im festen Zustande sind viel höher als diejenigen im flüssigen Zustande. Die specifische Wärme im flüssigen Zustande nimmt mit der Temperatur ab, hat ihren kleinsten Werth im Schmelzpunkte und steigt für den überschmolzenen Zustand ein wenig an, bleibt aber immer weit kleiner als der betreffende Werth für den festen Zustand [L. Bruner (Thymol) und Martinetti (Wasser)]. Um das Thermocalorimeter für höhere Temperaturen gebrauchen zu können, wollen die Verfasser nach Art des Walferdern'schen Thermometers (thermomètre à déversement) umgestalten und Quecksilber oder Schwefelsäure als Füllflüssigkeit anwenden und den Apparat aufsen mit Heizmänteln von entsprechend gewählter Temperatur umgeben. *W. A. R.*

C. M. Guldberg. Das Molekularvolumen bei absolutem Nullpunkt[1]). — Das Volumen eines Körpers ist beim absoluten Nullpunkt vom Druck unabhängig und für den festen und flüssigen Zustand gleich. Verfasser versucht nach verschiedenen Methoden V_0, das Volumen eines Kilogrammmoleküls beim absoluten Nullpunkt zu berechnen. Er geht von der allgemeinen Zustandsgleichung

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - v_0} - f(v\,T)$$

aus. Er extrapolirt z. B. die Werthe von Amagat auf unendlichen Druck, so dafs $v = v_0$ wird, für zwei verschiedene Temperaturen und nimmt das Mittel (Methode 1). Oder er versucht den Werth des Ausdehnungscoëfficienten beim absoluten Nullpunkt mit Hülfe von Schätzungen und vereinfachenden Annahmen zu berechnen (Methode 2, 3 und 5). Eine eingehendere Inhaltsangabe ist nicht möglich; es mufs auf das leicht zugängliche

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 1—17.

Original verwiesen werden. Verfasser findet z. B. folgende Werthe von V_0:

	Werth 1	Werth 2	Werth 3	Werth 5
Aether	76,9	76,5	77,6	75,9
Aethylalkohol	45,8	—	44,7	43,7
Aethylchlorid	53,3	—	52,8	52,6
Schwefelkohlenstoff . .	47,3	—	46,3	—
Wasser	15,0	—	—	—
Aceton	56,1	—	—	55,8
Methylalkohol	31,1	—	—	30,7
Sauerstoff	—	—	—	21,5
Stickstoff	—	—	—	23,6
Chlor	—	—	—	34,7

V_0 hängt von der stereometrischen Form der Atome und ihrer gegenseitigen Lage ab. Häufig ist V_0 angenähert die Summe der Atomvolumina; für viele Flüssigkeiten von der Form $C_m H_{2n} O_p$ ist $V_0 = 7{,}59\,(m + n + p)$. Ist V_1 das kritische Molekularvolumen, v_1 das kritische specifische Volumen, so müſste

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{v_1}{v_0} = Const.$$

sein; die Constante ergiebt sich mit obigen Werthen zu 3,55, während man nach van der Waals 3,0 erhält. $\frac{p_1 v_1}{R T_1}$ ist nach den Werthen des Verfassers = 0,260, nach van der Waals = 0,375. Verfasser stellt schlieſslich Betrachtungen über den Compressionscoëfficienten, die latente Wärme und die specifische Wärme beim absoluten Nullpunkt an. *W. A. R.*

J. Traube. Methode der Molekulargewichts- und Constitutionsbestimmung [1]). (VII. Abhandlung.) — Eine Molekel eines beliebigen, in Wasser gelösten Stoffes übt auf das Lösungsmittel die gleiche Anziehung aus; die der Anziehung entsprechende Contraction beträgt pro Grammmolekel bezw. bei Elektrolyten pro Grammion 12,2 ccm. Die gelöste Substanz ändert ihr Volumen nicht, nur das Wasser contrahirt sich. Für associirende Substanzen ist die Differenz zwischen dem Molekularvolumen und dem molekularen Lösungsvolumen $(V_m - v_m)$ kleiner. Die Kenntniſs des specifischen Gewichtes der homogenen Substanz allein genügt, um eine annähernde Vorstellung über die Gröſse des

[1]) Ber. 28, 410—418.

Molekulargewichtes im flüssigen und festen Zustande zu erlangen. Um das Molekulargewicht einer nicht associirenden gelösten Substanz zu finden, genügt eine Bestimmung des specifischen Gewichtes der Lösung und der homogenen Substanz. Das Molekulargewicht ist so zu wählen, dafs $V_m - v_m$ etwa gleich 12,2 ccm ist. Die Kopp'sche Regel über das Molekularvolumen organischer Substanzen kann nicht streng gültig sein, weil die Association und eine etwaige Volumänderung bei der Bildung der Molekel aus den Atomen nicht berücksichtigt war. Diese Volumveränderung ist nach den Berechnungen des Verfassers stets eine Dilatation, die für *alle* Stoffe gleich grofs ist! Sie beträgt für das Molekularvolumen 25,7, für das molekulare Lösungsvolumen 13,5 ccm. Treten verschiedenartige Molekeln zu einem Doppelsalz zusammen, so erfolgt ebenfalls eine Dilatation, bei Wasseranziehung und Association eine Contraction. Nach den Bestimmungen des Verfassers ist für 15°:

$$\text{I.} \quad v_m = m \,.\, 10\,C + n \,.\, 3{,}05\,H + p \,.\, 1\,O' + q \,.\, 4\,O'' + r \,.\, 6\,O''' + 13{,}5$$

$$\text{II.} \quad V_m = m \,.\, 10\,C + n \,.\, 3{,}05\,H + p \,.\, 1\,O' + q \,.\, 4\,O'' + r \,.\, 6\,O''' + 25{,}7$$

wenn m die Anzahl Kohlenstoffatome, n die Anzahl Wasserstoffatome, O' die Hydroxylsauerstoffatome, O'' die Carboxylsauerstoffatome und O''' die Aethersauerstoffatome bezeichnet. Für jeden Benzolring sind 12,8 Einheiten abzuziehen; der Einflufs der Doppelbindung (1 bis 1,5 Einheiten) liegt innerhalb der Versuchsfehler. Kennt man V_m, so mufs V_m minus dem nach Formel I berechneten $v_m = 12{,}2$ sein. Hat man v_m bestimmt, so mufs bei richtig angenommenem Molekulargewicht beobachteter und nach I. berechneter Werth zusammenfallen, bei Verdoppelung des Molekulargewichtes müfste die Differenz 25,7, bei Halbirung — 12,8 sei. Für associirende Stoffe mufs man Contraction $\times$ Associationsfactor $= 12{,}2$ setzen. Eine genauere Kenntnifs der Associationsfactoren ist in keinem Falle zur Bestimmung des Molekulargewichtes erforderlich. Das Molekulargewicht ist so zu bestimmen, dafs die Contraction pro Grammmolekel 6 bis 12,2 ccm beträgt. Verfasser vergleicht in einer langen Tabelle die beobachteten Werthe von V_m mit den nach II. berechneten v_m für flüssige Kohlenwasserstoffe mit ein-, zwei- und dreifachen Bindungen, mit oder ohne Benzolringe. Die Differenzen liegen zwischen 8,1 und 15,0°. Doch beziehen sich die benutzten Werthe von V_m zum Theil auf andere Temperaturen als 15° (10 bis 22°). Das specifische Gewicht jedes Kohlenwasserstoffs läfst sich also, wenn seine Constitution bekannt ist, vorhersagen oder bei bekanntem specifischen Gewicht läfst sich die Anzahl

der Benzolringe berechnen. Für feste Substanzen gilt der Satz, dafs in den concentrirten Lösungen der meisten organischen Lösungsmittel das molekulare Lösungsvolumen dem Molekularvolumen der homogenen Substanz gleichgesetzt werden darf (Differenz nur zwei bis drei Einheiten, wenn man Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel vermeidet). Um das Molekulargewicht zu berechnen, genügt also bei festen Stoffen eine einzige specifische Gewichtsbestimmung in Benzol oder dergl. Nur die dritte Decimale braucht genau bekannt zu sein; man benöthigt nur wenig Substanz, keine grofsen Apparate und die Bestimmung geht weit schneller als die nach den osmotischen Methoden. *W. A. R.*

J. Traube. Ueber das Molekularvolumen[1]. (IX. Abhandlung.) — Sei V_m das Molekularvolumen, v_m das molekulare Lösungsvolumen, m das Molekulargewicht der in Wasser gelösten Substanz, aq die Anzahl der Gramm Wasser pro Grammmolekel gelöster Substanz, d die Dichte der Lösung, δ die des Wassers, dann ist

$$V_m = v_m + 13{,}5 = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} + 13{,}5.$$

Die Constante 12,2 in der vorstehenden Abhandlung ist also durch 13,5 ersetzt; ebenso hat Verfasser eine Anzahl Werthe für die Atomvolumina verbessert. Die molekulare Dilatationsconstante ist jetzt 12,4. Folgendes sind die wichtigsten Atomvolumina:

C . .	9,9	Hydroxylsauerstoff 2,3 oder	0,4	Dreiwerthiger Stickstoff . .	1,5
H, Na	3,1	Carbonylsauerstoff	5,5	Fünfwerthiger Stickstoff ca.	10,7
Cl, Br, J, CN	13,2	Sulfhydril- oder Carbonylschwefel	15,5	Nitrostickstoff . . ca. 8,5 bis	10,7
		Sauerstoffschwefel ca. 10 bis	11,5	Phosphinphosphor . . . ca.	17,0
		Ringdecrement pro Ring . .	8,1	Phosphoniumphosphor . ca.	28,5

Der Werth 2,3 gilt für alleinstehende Hydroxylgruppen, der Werth 0,4, wenn sich an demselben oder am benachbarten Kohlenstoffatom ein Sauerstoff oder Hydroxyl befindet. Das Molekularvolumen ist also eine in gewissem Mafse constitutive und configurative Eigenschaft. Verfasser stellt in einer Tabelle eine grofse Zahl von berechneten und experimentell gefundenen molekularen Lösungsvolumina von organischen Substanzen zusammen. Die Uebereinstimmung ist gut. Ebenso gut soll die Uebereinstimmung für Natriumsalz und starke Säuren sein, wenn man ihren Dissociationsgrad berücksichtigt. Die Volumconstanten sollen dazu dienen, Concentrationen von Lösungen, die Reinheit von Substanzen

[1] Ber. 28, 2722—2228.

(sicherer als durch die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes!), die Stellung der Sauerstoffe, die Werthigkeit des Stickstoffs, die Anzahl und Qualität der Ringe, Cis-, Trans- und Ortsisomerie zu erkennen. *W. A. R.*

J. Traube. Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. I. [X. Abhandlung[1].] [XI. Abhandlung[2].] — Aus der in der vorstehenden Abhandlung angegebenen Formel läfst sich das Molekularvolumen bis auf höchstens zwei bis drei Einheiten genau berechnen, während sich die beiden Werthe von r_m bei verdoppeltem Molekulargewicht um 12,4 unterscheiden. Das Decrement der meisten stickstoffhaltigen Ringe ist klein, für die Cisstellung ebenfalls; nur bei Nachbarstellung von zwei Carbonylgruppen kann das Decrement den Werth 4,5 erreichen. Hat man Säuren zu untersuchen, so stellt man sich am besten eine 1- bis 3 proc. Lösung des Natriumsalzes dar und bestimmt deren specifisches Gewicht. Da das Salz in dieser Concentration fast vollständig dissociirt ist, hat man pro Natriumatom 13,5 (= der Molekularcontraction) abzuziehen. Folgt ein Zahlenbeispiel (S. 2730). — In der zweiten Abhandlung dehnt Verfasser seine Betrachtungen auf die homogenen Substanzen aus, in erster Linie auf die flüssigen Kohlenwasserstoffe. Das Decrement für den Hexamethylenring wird auf 8,1, für den Benzolring auf $(8,1 + 3 \times 1,7) = 13,2$, für die Aethylenbildung auf 1,7, für die Acetylenbindung auf $2 \times 1,7$ angegeben. Für einige der aus den Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnommenen Werthe ist die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Molekularvolumina 4 bis 6 ccm; Verfasser glaubt, dafs unreine Substanzen oder Versuchsfehler vorliegen. Verdoppelung des Atomgewichtes bewirkt einen Unterschied von 25,9 ccm. Die Constanten ändern sich in dem Temperaturintervall von 0 bis 15° nur wenig. Verfasser glaubt, dafs der Associationsfactor der homogenen Substanz durch jede mehrfache Bindung um einen constanten Werth erhöht wird. So erklärt es sich, dafs ein Hexamethylen- und ein Benzolring das molekulare Lösungsvolumen in der gleichen Weise beeinflussen, das Molekularvolumen der flüssigen homogenen Substanz aber sehr verschieden; Aehnliches gilt für die Aethylen- und Acetylenbildung. Feste Substanzen untersucht man in Benzol-, Chloroform- oder Eisessiglösung. V_m und v_m unterscheiden sich für diese Lösungsmittel nur um eine bis drei Einheiten. Folgen zwei Beispiele (S. 2928). *W. A. R.*

---

[1]) Ber. 28, 2728—2730. — [2]) Daselbst, S. 2924—2928.

J. Traube. Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe. [XII. Abhandlung[1]).] — Das Avogadro'sche Gesetz lautet: Für gleiche äufsere Drucke und Temperaturen ist $V - b = Const.$, wo b eine einfache Function des Molekularvolumens ist, die für $p = 0$ selbst zu Null wird. Der Satz des Verf. lautet: $V_m - \Sigma n C = Const.$ Für Flüssigkeiten ist b das eigentliche Molekularvolumen, wie $\Sigma n C$; also ist $V_m - \Sigma n C$, die frühere molekulare Dilatationsconstante, gleich dem *molekularen Covolumen*. Für Gase und Flüssigkeiten gilt also der Satz: Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur sind die Räume, in welchen sich die Molekeln bewegen, gleich grofs. Die Methode des Verfassers, das Molekulargewicht zu bestimmen, ist die der Dampfdichtebestimmung, auf das Gebiet der Flüssigkeiten übertragen. Bei einer Reaction zwischen homogenen Flüssigkeiten stehen die molekularen Covolumina der reagirenden und bei der Reaction erzeugten Stoffe in einfachem rationalen Zusammenhang. Für jede bei der Reaction verschwindende (gebildete) Grammmolekel erfolgt bei 15° eine Contraction (Dilatation) von 25,9 ccm. Um die Aenderung des Covolumens mit der Temperatur zu finden, berechnet Verfasser die Molekularvolumina der normalen Kohlenwasserstoffe und der Fettsäureester bei 0 und 100° und leitet daraus die Werthe für CH_2 ab. Die ersten Kohlenwasserstoffe und viele Ester mit kleinem Molekulargewicht werden als associirt nicht berücksichtigt, die Werthe für H_2 und O_2 werden angenähert berechnet und so die Werthe der Covolumina bei 0 und 100° berechnet. Der Ausdehnungscoëfficient $\frac{Cov._{100} - Cov._0}{100\,Cov.}$ nimmt stetig ab. Die Mittel aus allen Werthen sind 0,00393 und 0,00399. Nach Fortlassung des ersten Gliedes findet Verfasser 0,00367 und 0,00363. Die berücksichtigten Einzelwerthe fallen stetig von 0,0042 bis 0,0032. Die Ausdehnung des Covolumens der Flüssigkeiten ist also der absoluten Temperatur proportional. Das Molekularvolumen der CH_2-Gruppe steigt von 15,97 bei 0° bis 17,13 bei 100°; bei 15° hatte Verfasser früher 16,1 gefunden. Für das Molekularvolumen der CH_2-Gruppe im festen Zustande ergiebt sich (nach einigen Dichtebestimmungen von Silbersalzen der Fettsäuren) fast derselbe Werth 15,8, aber für das Covolumen ein halb so kleiner als für den flüssigen Zustand (etwa 12,5). Das Avogadro'sche Gesetz gilt auch für den festen Zustand.

[1]) Ber. 28, 3292—3302.

Verfasser glaubt, dafs das Covolumen auch im festen Zustande den Werth 25,9 hat, dafs die erwähnten Silbersalze und zahlreiche andere binäre Verbindungen im festen Zustande das doppelte Molekulargewicht haben. Damit wird die Methode der Molekulargewichtsbestimmung auch für feste Stoffe anwendbar. Das Molekulargewicht der ternären Elektrolyte ist das einfache Formelgewicht. In allen drei Aggregatzuständen setzt sich das Gesammtvolumen der Molekel aus dem eigentlichen Molekular- und dem molekularen Covolumen zusammen. Letzteres ist für feste und flüssige Substanzen gleich grofs; die Temperatur, bei welcher das Covolumen für den Gaszustand und den flüssigen gleich grofs wird, ist die kritische. Bei — 273° werden die Covolumen für alle drei Aggregatzustände Null; die Schwingungen müssen also aufhören. *W. A. R.*

J. Traube. Molekulargewichtsbestimmungen fester, flüssiger und gelöster Stoffe[1]). — A. Die Molekulargewichtsbestimmung homogener fester und flüssiger Stoffe ist ausführbar auf Grund einer Bestimmung des *specifischen Gewichtes* unter Anwendung des Satzes, dafs jedes Grammmolekül einer nicht associirenden Substanz beim Lösen in Wasser eine Contraction von 12,2 ccm bewirkt. Nimmt man noch an, dafs bei associirenden Substanzen die Abnahme der Contraction proportional der Zunahme der Association erfolgt, so erhält man den *Associationsfactor*

$$x = \frac{12,2}{V_m - v_m}$$

(V_m = Molekularvolumen, v_m = molekulares Lösungsvolumen; Associationsfactor ist diejenige Zahl, welche angiebt, um wie viel das Molekulargewicht im flüssigen Zustande gröfser ist als im gasförmigen). Nach dieser Methode wurde für eine gröfsere Anzahl von Substanzen der Associationsfactor bestimmt, wobei sich die folgenden allgemeinen Thatsachen ergaben: 1. In homologen Reihen organischer Stoffe nimmt der Associationsfactor mit wachsendem Molekulargewicht ab; die Abnahme ist bei den ersten Gliedern am gröfsten. 2. *Isomere Verbindungen* haben häufig verschiedene Associationsfactoren. 3. Die *Hydroxylgruppe* bewirkt die weitaus stärkste Erhöhung des Associationsfactors, auch hier findet mit wachsendem Molekulargewicht Abnahme statt. Bei Isomeren hat das hydroxylhaltige Isomere den gröfsten Associationsfactor. — Der geschilderten Methode kommt deswegen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 338—347.

grösere Bedeutung zu, weil sie — bei leichtester Ausführbarkeit — eine Berücksichtigung der Association bei Ermittelung von physikalischen Gesetzmäfsigkeiten gestattet. — B. Die *Molekulargewichtsbestimmung gelöster (gasförmiger) Stoffe* ist auf Grund des im Anfang ausgesprochenen Satzes — unter Berücksichtigung associirender Körper — ausführbar nach der Regel: Die Bestimmung des Molekulargewichtes hat so zu erfolgen, dafs das Product aus Associationsfactor und Contraction = 12,2 ist. Zunächst gilt das nur für wässerige Lösungen. Für nicht in Wasser lösliche Stoffe läfst sie sich jedoch auch verwenden, weil es möglich ist, *das molekulare Lösungsvolumen* durch Rechnung festzustellen. Dieses ist nämlich:

$$V_m = m \,.\, 10\, C' + n \,.\, 3{,}05\, H + p \,.\, 1\, O' + q \,.\, 4\, O'' + r \,.\, 6\, O''' + 13{,}5,$$

und zwar bezeichnen m, n, p, q, r die Anzahl der betreffenden Atome, während die Zahlenfactoren die Atomvolumina (O' = Hydroxylsauerstoff, O'' = doppelt an C gebundenen Sauerstoff, O''' = Aethersauerstoff) bedeuten. 13,5 ist eine für alle Körper gültige Constante. Wenn man nun durch Bestimmung des specifischen Gewichtes das Molekularvolumen, nach der obigen Formel das molekulare Lösungsvolumen festgestellt hat, so mufs *bei richtig angenommenem Molekulargewicht* die Differenz beider = 12,2 sein, wenn nicht associirende Körper vorliegen; dies trifft aber zu bei *Kohlenwasserstoffen*, *Säureestern* und *Aethern*, *Säureanhydriden*, *Halogenalkylen*, *Schwefeläthern*, *Merkaptanen* u. s. w. Bei associirenden (hydroxylhaltigen) Körpern kann die Differenz $V_m - v_m$ auf 6 sinken, doch bleibt auch dann ein Zweifel über die Gröfse des Molekulargewichtes ausgeschlossen, wie eine leichte rechnerische Ueberlegung zeigt. Für feste Körper, die nur in Benzol, Chloroform oder dergl. löslich sind, läfst sich — falls das specifische Gewicht nicht mit hinreichender Sicherheit bekannt ist — das Molekularvolumen dadurch ermitteln, dafs man das molekulare Lösungsvolumen an concentrirten Benzollösungen u. s. w. bestimmt, welches nur wenig vom Molekularvolumen verschieden ist. In den meisten Fällen genügt also zur Molekulargewichtsbestimmung eine Bestimmung des specifischen Gewichtes des zu untersuchenden Stoffes. *Kpl.*

F. Linde. Messung der Diëlektricitätsconstanten verflüssigter Gase und die Mosotti-Clausius'sche Formel [1]). — Verfasser mifst nach einer von Schiller [2]) 1874 angegebenen und für sehr

[1]) Ann. Phys. [N. F.] 56, 546—570. — [2]) Daselbst 152, 535 ff.

schlechte Leiter passenden Methode die Diëlektricitätsconstanten von Kohlensäure und Stickoxydul. Die Methode beruht auf der Messung der Schwingungsdauer elektrischer Schwingungen in einem ungeschlossenen Leiter ohne Condensator, mit Luftcondensator und mit dem mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Condensator; beobachtet wird mit Elektrometer und Helmholtz'schen Pendelunterbrecher. Der Mefscondensator besteht aus einem massiven Eisencylinder, der mit einem conaxialen Cylinder leitend und fest verbunden ist, zwischen beiden befindet sich isolirt und fest ein etwas kleinerer Cylinder. Das Ganze steht in einem Druckgefäfs mit Zuleitungsrohr, Manometer und einer Einrichtung zur Ablesung der Füllungshöhe. Die Temperaturen wurden nach den Tabellen von Amagat aus den Drucken abgeleitet. Einzelheiten der Messung und Correctionen lassen sich nicht kurz wiedergeben. Die Fehlergrenze ist etwa 1 Proc. Flüssiges Ammoniak und schweflige Säure leiten für die Methode zu gut. Letzteres Gas, sowie flüssiges Chlor läfst sich nach der von Nernst[1]) 1894 angegebenen Methode mit der Wheatstoneschen Brückencombination untersuchen. Wie die Schwierigkeiten der Messung beim Chlor vom Verfasser bewältigt wurden, mufs im Original (S. 560 bis 563) eingesehen werden. Als Vergleichsflüssigkeiten wählt Verfasser bei der zweiten Methode Aether und Alkohol. Die Leitfähigkeit des flüssigen Chlors ist $< 10^{-6}$, die der flüssigen schwefligen Säure ist etwa gleich der des absoluten Alkohols, die des flüssigen Ammoniaks noch gröfser, so dafs es auch nach der zweiten Methode nicht untersucht werden konnte:

Flüssiges CO_2		Meth. I.	Meth. II.	
p	*t*	*DC*	*DC*	*t*
27,9 Atm.	— 7,5°	1,621	1,650	— 8° ?
29,8 „	— 5°	1,605		
34,1 „	0°	1,579		
34,1 „	0°	1,589	1,588	0°
40,4 „	+ 6,5°	1,560		
42,4 „	+ 8,5°	1,547	1,550	+ 8°
44,2 „	+ 10°	1,535		
50,7 „	+ 15,5°	1,530	1,535	+ 15°
53,0 „	+ 17,5°	1,526		

Flüssiges N_2O		Meth. I.	Flüss. Cl_2	Meth. II.
p	*t*	*DC*	*t*	*DC*
31,8 Atm.	— 6°	{1,647 1,639	—65°	{2,154 2,162 2,176
35,6 „	— 0,5°	1,600		

[1]) JB. f. 1894, S. 206.

Flüssiges N_2O		Meth. I.	Flüss. Cl_2	Meth. II.
p	t	DC	t	DC
39,5 Atm.	+ 4°	1,583	— 22°	2,051
		1,589	— 21°	2,033
		1,575	— 19°	2,037
44,7 „	+ 10°	1,555	— 5°	1,996
49,0 „	+ 14,5°	1,522	0°	1,970
				1,967
			+ 8°	1,948

Flüssiges SO_2 14,8 bei 23°.

Sei die Diëlektricitätsconstante für den flüssigen Zustand K, die Dichte d, der Brechungsexponent n, D die sogenannte maximale Dichte; die mit dem Index versehenen Buchstaben mögen sich auf den gasförmigen Zustand beziehen; es soll sein $K = n^2$; $\frac{K+2}{K-1}d = D$; $K = \frac{D+2d}{D-d}$. Berechnet man aus der zweiten Formel mit den Werthen von K' bei 0° für CO_2 und N_2O D und mit diesem Werth aus der dritten Formel K für 0° und den flüssigen Zustand, so findet man ausreichende Uebereinstimmung mit den vom Verfasser bestimmten Werthen ($\pm$ 0,05). D aus Werthen für n' und d' berechnet und zur Berechnung von n verwendet, giebt für CO_2, N_2O, Cl_2, SO_2 und NCl_3 befriedigende Uebereinstimmung; dagegen ist K stets gröfser als n^2, d. h. die Brechungsexponenten für die elektrischen Wellen sind, zum Theil erheblich, gröfser als die für die sichtbaren Lichtwellen. Wenn $K' = n'^2$ ist, gilt auch $K = n^2$; gilt eine der Gleichungen nicht, so kann trotzdem die andere gelten; die erstere scheint in mehr Fällen zu gelten, als die zweite. Häufig führt die Gleichung $D = \frac{K'+2}{K'-1}d'$ zu Werthen, die kleiner als d sind. Versucht man die Werthe von K für verschiedene Temperaturen aus dem sicheren Werth bei einer Temperatur zu bestimmen, so zeigt es sich, dafs die Aenderungen der Constante durch diejenigen der Dichte allein nicht erklärt werden können. Die berechneten und beobachteten Curven divergiren stark und zeigen oft ganz verschiedene Krümmungen. Die Clausius-Mosotti'sche Formel ist theoretisch unhaltbar und auch als Interpolationsformel von zweifelhaftem Werth. *W. A. R.*

C. E. Linebarger. Ueber Schichtenbildung in Gemischen von Essigsäure und Benzol [1]). — Duclaux [2]) giebt an, dafs ein

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **17**, 932—933. — [2]) Ann. chim. phys. [5] **7**, 267.

Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und Benzol unterhalb 11° Schichtenbildung zeigt; Gegenwart von Wasser bewirkt auch bei höheren Temperaturen eine Trennung in zwei Schichten. Verfasser zeigt, dafs die absolut wasserfreien Flüssigkeiten bis —20° in jedem Verhältnifs mischbar sind, dafs die Schichtenbildung in jedem Fall die Gegenwart von Wasser anzeigt. Bei —20° mufsten zu einem Gemisch von 7,6 g Eisessig und 7,0 g Benzol 0,7 g Wasser gefügt werden, um eine Trennung zu verursachen; die Schichtenbildung verschwand dann erst oberhalb 0°. *W. A. R.*

L. Crismer. Ueber die kritischen Temperaturen von Lösungen und ihre Anwendung auf die allgemeine Analyse [1]). — Bekanntlich tritt bei einem bei gewöhnlicher Temperatur *nicht mischbaren Flüssigkeitspaare* vollständige Mischbarkeit ein, wenn man die Temperatur hinreichend erhöht. Diese Temperatur, bei der eine homogene Flüssigkeit entsteht, ist vielfach mit der „kritischen Temperatur" in Parallele gestellt und als kritische Lösungstemperatur bezeichnet worden; der Verfasser zeigt, wie berechtigt diese Nebeneinanderstellung ist. Da nun diese kritische Lösungstemperatur nur von der *Natur* der beiden verwendeten Flüssigkeiten abhängt, in weiten Grenzen aber von ihrem Mengenverhältnifs unabhängig ist, so schlägt der Verfasser vor, diese Gröfse als physikalische Constante in der analytischen Chemie zu verwenden, besonders bei solchen Substanzen, wie den *Fetten* und *Oelen*, bei denen *Schmelz*- und *Siedepunkt* nur wenig charakteristisch sind. Vorzüge dieser Constanten sind, dafs man sie sehr schnell bestimmen kann und zwar ohne die benutzten Körper zu wägen oder zu messen. Um die *kritische Lösungstemperatur* z. B. für *Butter* zu bestimmen, bringt man sie im geschmolzenen Zustande in ein Rohr, übergiefst sie mit *Alkohol* (spec. Gew. 0,8195), schmilzt das Rohr zu und erhitzt es nun im Schwefelsäurebade. Wenn der Meniskus zwischen den Schichten sich abflacht, so schüttelt man tüchtig um und erhält dann eine homogene Mischung. Hierauf läfst man langsam abkühlen und bestimmt dann die Temperatur, bei der gerade Schichtenbildung eintritt; es ist die kritische Lösungstemperatur. — Dafs die Bestimmungen sich mit ziemlicher Exactheit ausführen lassen, weist der Verfasser an einer grofsen Reihe von Versuchen mit verschiedenen Fetten und Oelen nach, aus denen auch gleichzeitig hervorgeht, dafs man bei stark verändertem Mengenverhältnifs identische Werthe erhält. — Des weiteren wird gezeigt, dafs — in Analogie mit den

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 30, 97—125.

kritischen Temperaturen — sich die kritischen Lösungstemperaturen von Gemischen zweier Körper (z. B. Butter und Margarine) mit einem dritten (z. B. Alkohol) nach der Mischungsregel angenähert berechnen lassen, so dafs man also im Stande ist, aus dieser Constanten die Menge einer Verunreinigung (bekannter Natur) z. B. zu bestimmen. Die weitere Untersuchung bezieht sich auf die Abhängigkeit der kritischen Lösungstemperatur von Fett (Oel) — Alkoholgemischen von der Concentration (dem Wassergehalt) des Alkohols. Das einfache Ergebnifs war, dafs für jede Substanz die kritische Lösungstemperatur *proportional* dem Wassergehalte des Alkohols ansteigt, so dafs also die Curven für diese Constanten *eines* Körpers gerade Linien werden, die überdies bei allen untersuchten Substanzen (*Ozokerit*, *Paraffinöl*, *Cottonöl*, Butter u. s. w.) annähernd parallel verlaufen. Bei gröfserem Wassergehalt, d. h. also bei höheren Temperaturen treten jedoch Abweichungen ein, die auf Verseifung der Fette zurückzuführen sind. — Der Verfasser beschreibt noch eine *optische Methode zur Ermittelung der kritischen Lösungstemperatur*, die darin besteht, dafs man mit einem Mikroskop den Punkt beobachtet, wo die Grenzschicht der Flüssigkeiten eine Ebene wird; dieses Verfahren giebt jedoch Werthe, die von dem oben beschriebenen etwas abweichen. — Zum Schlufs wird gezeigt, dafs Zusatz von höheren Alkoholen zum Aethylalkohol den Werth der zu bestimmenden Constante verändert, dafs man jedoch bei gewöhnlichen Alkoholpräparaten verschiedenen Ursprungs die gleichen Zahlen findet. *Kpl.*

Stöchiometrie der Lösungen.

Edgar Philip Perman. Die Geschwindigkeit des Entweichens einiger Gase aus Lösungen verschiedener Concentration [1]. — Die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Gase aus ihren Lösungen entweichen, bestimmte der Verfasser, indem er durch die betreffende Gaslösung einen feuchten Luftstrom rasch hindurchsaugte und ihn dann eine Reihe von Waschflaschen mit geeigneter Füllung passiren liefs, die von Zeit zu Zeit gewechselt wurden. Aus der durch Analyse der Waschflüssigkeiten bestimmten fortgeführten Gasmenge liefs sich dann die Concentration der ursprünglichen Lösung jederzeit berechnen. Es wurde die Curve: Aenderung der Concentration mit der Zeit gezeichnet und an

[1]) Chem. Soc. J. 67. 868—880.

diese wurden Tangenten gezogen, die die Geschwindigkeit des Entweichens des Gases aus der Lösung angaben. Die letzteren Werthe wurden ebenfalls zu einer Curve vereinigt, und zwar ergab sich hier für eine Anzahl von Flüssigkeiten eine gerade Linie. Da nun die Geschwindigkeit des Entweichens abhängig ist von dem Druck des Gases in der Lösung, so mufs für diesen letzteren Fall, wo also diese Geschwindigkeit proportional ist der Gasconcentration, das *Henry'sche Gesetz* gelten. Untersucht wurden (meist bei 16°) wässerige *Lösungen von Ammoniak*, *Chlor*, *Brom*, *Kohlendioxyd*, *Chlorwasserstoff*, *Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd*. Die Einzelresultate sind in Tabellen zusammengestellt und durch Curven veranschaulicht. Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes wurde in Uebereinstimmung mit älteren Untersuchungen gefunden für Chlor, Brom, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, während die anderen Gase starke Abweichungen zeigen. *Kpl.*

Edgar Philip Perman. Die Geschwindigkeit des Entweichens einiger Gase aus Lösungen verschiedener Concentration [1]). — Im Anschlufs an die im vorstehenden Referat besprochene Untersuchung theilt der Verfasser mit, dafs man auch auf rechnerischem Wege die früher graphisch festgestellte „Entweichungsgeschwindigkeit" ermitteln kann. *Kpl.*

E. P. Perman. Die Existenz von Hydraten und Doppelverbindungen in Lösungen [2]). — Es wurde der Einflufs untersucht, den das Auflösen verschiedener Salze auf den Ammoniakgasdruck einer wässerigen Ammoniaklösung ausübt. Unverändert blieb derselbe, als in 50 ccm Ammoniak (mit 4,43 g Gas) 3,9 g Natriumchlorid oder 11,23 g $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ gelöst wurden. Als jedoch 3,8 g des wasserfreien Natriumsulfates in der gleichen Flüssigkeitsmenge gelöst wurden, wuchs der Gasdruck beträchtlich und zwar um so viel, als ob der Lösung 4,8 g Wasser, d. h. 10 Mol. für 1 Mol. Natriumsulfat, entzogen wären. Dies betrachtet der Verfasser als sicheren Beweis für die *Existenz des Natriumsulfatdekahydrates in Lösung*. — *Silberchlorid* drückt beim Auflösen in Ammoniak den Dampfdruck des letzteren herab, woraus auf die Bildung einer Verbindung zu schliefsen ist, und zwar auf die Bildung von $AgCl . 3 NH_3$, die wahrscheinlich auch in verdünnteren Lösungen vorhanden ist. *Kpl.*

Julien Delaite. Die Continuität der colligativen Eigenschaften und die Polymerisation der Materie in den drei Aggregat-

[1]) Chem. Soc. J. 67, 983—984. — [2]) Chem. News 71, 256.

zuständen [1]). — I. Der gasförmige, flüssige und feste Aggregatzustand können betrachtet werden als verschiedene Polymerisationsstufen der Materie; in ihren Eigenschaften sind nur graduelle Unterschiede vorhanden und eine ganze Reihe von physikalischen Erscheinungen (z. B. Drehung der Polarisationsebene, Diffusion) zeigen sich gleichförmig bei ihnen, wie aus einer grofsen Reihe von älteren Versuchen hervorgeht. II. Die Analogie zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen tritt besonders deutlich beim Vergleich der Lösungen mit den Gasen zu Tage; erstens nämlich sind für den osmotischen Druck die Gasgesetze gültig und andererseits ist der Dampfdruck sowie der Gefrierpunkt von Lösungen — die beide zum osmotischen Druck in engster Beziehung stehen — nur abhängig von der Anzahl der gelösten Moleküle, nicht von ihrer chemischen Natur, ebenso wie auch die Gasgesetze für *alle* Gase gelten. Es ist ferner der Avogadro'sche Satz auf Lösungen anwendbar, was wiederum für die Continuität der colligativen Eigenschaften in den verschiedenen Aggregatzuständen spricht. III. Im Anschlufs an diese historische Einleitung, die hier natürlich nur andeutungsweise wiedergegeben werden konnte, theilt nun der Verfasser seine eigenen Versuche und Rechnungen mit, die weiteres Material für die Continuität der kolligativen Eigenschaften beibringen sollen. Zunächst handelt es sich um den Nachweis, dafs das Boyle-Mariotte'sche Gesetz auch für die *Dichtigkeiten der Lösungen* Gültigkeit besitzt. Er bemerkt zunächst: „dafs die Dichtigkeit einer Lösung *(d)* definirt werden kann als Druck, den die Moleküle des gelösten Körpers auf den Schwimmer der hydrostatischen Wage ausübt, vermehrt um den als Einheit gesetzten Druck des Lösungsmittels.“ Das Boyle'sche Gesetz nimmt dann die Form an $v.d = v'd'$ oder $\frac{v.d}{v'd'} = 1$ (1). Gemessen wurde die *Dichte von verschieden concentrirten Lösungen* von *Natriumchlorid*, *Kaliumnitrat*, *Ammoniumchlorid*, *Kaliumsulfat*, *Kaliumjodid* und *Kupfersulfat*. Die Dichten von Rohrzuckerlösungen wurden Tabellen entnommen. Es zeigte sich nun, dafs die Formel (1) nur für beschränkte mittlere Concentrationen Gültigkeit besitzt; ebenso ergab eine Prüfung des Gay-Lussac'schen Gesetzes in der Form $d = d_0\,(1 - \alpha\,t)$ [das negative Vorzeichen wurde gewählt, weil mit steigender Temperatur die Dichten abnehmen], dafs nur bei tiefen Temperaturen Uebereinstimmung mit der Rechnung vorhanden ist. Für diesen

[1]) Mém. publiés par l'Acad. roy. de Belgique 51, 1—64.

letzteren Vergleich waren die Dichten von Natriumchlorid- und Kaliumnitratlösungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. Eine plausible Erklärung der vorhandenen Abweichungen vom Boyle-Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz findet der Verfasser in der kinetischen Theorie. IV. Für ein Gemisch von Gasen hat Dalton das Gesetz aufgestellt, dafs der Gesammtdruck gleich ist der Summe der Partialdrucke oder $PV = pv + p'v' + p''v'' \dots$ Um zu sehen, ob — mit Rücksicht auf die früheren Versuche — ein gleiches Gesetz für Lösungsgemische gültig sei, brachte der Verfasser verschiedene Volumina von Salzlösungen bei sehr variirter Concentration zusammen und bestimmte die Dichte der Mischungen. Es ergab sich das überraschende Resultat, dafs die Dichte eines Gemisches von Lösungen, die chemisch nicht auf einander einwirken, bei constanter Temperatur gleich ist der Summe der Dichten der Componenten, wenn man die Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes für die gelösten Körper annimmt; es ist also — mit grofser Genauigkeit — für beliebige Concentrationen $D.V = dv + d'v' + d''v'' \dots$, was um so merkwürdiger erscheint, als das genannte Gesetz nach obigen Ausführungen bei den Einzelsalzen nur auf enge Concentrationsgrenzen beschränkt ist. V. Auf Grund des gefundenen Gesetzes kommt der Verfasser zu der Ansicht, dafs beim Mischen zweier Salzlösungen, die sich chemisch nicht beeinflussen, keine doppelte Umsetzung stattfindet, die zu einem Gleichgewicht führt, wie man sonst allgemein annimmt, sondern dafs jedes Salz unverändert fortbesteht. Auch mit der Lehre von der elektrolytischen Dissociation der Salze im Wasser sind die erhaltenen Resultate des Verfassers ohne Weiteres nicht in Einklang zu bringen, deswegen modificirt er die Arrhenius'schen Anschauungen in entsprechender Weise. VI. Der Verfasser wendet sich nunmehr im letzten Capitel seiner Arbeit einem anderen Gebiete zu, nämlich der „Condensation der Materie in den verschiedenen Aggregatzuständen". Bereits Sterry Hunt hatte versucht festzustellen, wie grofs die Condensation der Körper in den drei Aggregatzuständen ist, d. h. er bestimmte die relative Anzahl von Atomen, die in dem gleichen Volumen einer Substanz in den verschiedenen Aggregatzuständen vorhanden sind; dabei nahm er aber Continuität der Materie an. Der Verfasser dagegen hält an der atomistischen Structur der Materie fest und bestimmt nun die „Condensation" nach der folgenden Methode: Ein Liter eines festen Körpers A wiege a g, 1 Liter eines Gases (B) wiege b g; dann wiegt 1 Liter von A $\frac{a}{b}$ mal

so viel wie 1 Liter *B*. Ist nun das Atomgewicht von *A m*, das Atomgewicht von *B* aber *n*, so wiegt 1 Atom von *A* $\frac{m}{n}$ mal so viel als 1 Atom von *B*. Nimmt man nun ein bestimmtes Volumen von *B*, welches 1 Atom enthält, so mufs das gleiche Volumen des Körpers *A* $\frac{a}{b}$ mal so viel wiegen als ersteres; enthält dies Volumen x Atome von *A*, so wiegen diese $x \cdot \frac{m}{n} \cdot$ Es ist also $x \cdot \frac{m}{n} = \frac{a}{b}$ oder $x = \frac{a}{b} \cdot \frac{n}{m} \cdot$ Diese Zahl, welche angiebt, wieviel Atome ein bestimmtes Volumen eines festen Körpers enthält, wenn das gleiche Volumen eines Gases 1 Atom enthält, nennt der Verfasser *Atomcoëfficient*. Er berechnet diese Gröfsen für sämmtliche Elemente und es zeigt sich nun, dafs dieselbe in naher Beziehung zu den Eigenschaften derselben steht; z. B. wächst die *Härte der Elemente* mit zunehmenden Atomcoëfficienten; andererseits besitzen die activsten chemischen Elemente die kleinsten und die am wenigsten activen die gröfsten Atomcoëfficienten. Da nun aber die chemische Activität auch eine Function des Atomgewichtes ist, so mufs der Atomcoëfficient mit dem letzteren multiplicirt werden, damit man zu einer Zahl gelangt, die als Mafs der chemischen Activität zu betrachten ist. Dieses Product wird als *„Integralgewicht“* bezeichnet und der Verfasser weist an den einzelnen Elementgruppen nach, dafs Körper mit ähnlichen Eigenschaften auch ähnliches Integralgewicht besitzen. Ebenso wie für die Elemente läfst sich nun auch die „Condensation“ in den verschiedenen Aggregatzuständen für Verbindungen berechnen; die erhaltenen Zahlen werden als *„Molekularcoëfficienten“* bezeichnet. — Zum Schlufs zeigt der Verfasser noch, wie man aus den letzteren die Valenzen der die Verbindung zusammensetzenden Elemente berechnen kann. *Kpl.*

Friedrich Kohlrausch. Dichte-Bestimmungen an äufserst verdünnten Lösungen[1]). — Es sollte festgestellt werden, mit welcher Genauigkeit sich das *specifische Gewicht von Flüssigkeiten* unter den günstigsten Umständen bestimmen läfst. Das benutzte Verfahren bestand darin, dafs ein Glaskörper von 915,59 g Gewicht und 910,69 ccm Volumen bei Temperaturen von 4 bis 8° — wo die thermische Ausdehnung desselben nahezu mit der Ausdehnung der Flüssigkeit gleich ist — in den zu untersuchenden Lösungen gewogen wurde. Zur Aufhängung diente ein matter Platindraht, der durch Ausglühen eines platinirten feinen Drahtes erhalten

---

[1]) Ann. Phys. 56, 185—200.

war. Dieser benetzt sich gleichförmig und schnell und deswegen ist die an demselben capillar gehobene Wassermenge sehr annähernd constant; es zeigte sich auch, dafs in verdünnten Lösungen die capillar gehobene Flüssigkeitsmenge constant und von der in reinem Wasser nur sehr wenig verschieden ist. Die Genauigkeit der benutzten Methode wurde an Wasser und an verdünnten Rohrzuckerlösungen geprüft und es ergab sich, dafs sich das specifische Gewicht der Lösungen bis auf eine Einheit der siebenten Decimale genau bestimmen läfst. Gemessen wurde nach dem geschilderten Verfahren das *specifische Gewicht von Rohrzucker-, Magnesiumsulfat-, Essigsäure- und Schwefelsäurelösungen* bis hinunter zu einem Gehalt von $^1/_{5000}$ Aequ. im Liter bei ca. 6°; die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. — Es hatten nun früher Kohlrausch und Hallwachs[1]) gezeigt, dafs das *Molekularvolumen* in grofser Verdünnung rasch erheblich abnimmt; deswegen sollte mit dem verbesserten Verfahren an dem vorliegenden Material festgehalten werden, welcher Grenze sich die Werthe für das Molekularvolumen annähern, und gleichzeitig sollte der eventuelle *Zusammenhang dieser* Gröfse mit der *elektrolytischen Dissociation* studirt werden. Es zeigte sich, dafs ebenso wie bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auch hier die Verunreinigungen des Wassers bei gröfseren Verdünnungen in Säurelösungen beträchtliche Störungen veranlassen können, während für Rohrzucker und Magnesiumsulfat sich die Grenzwerthe ermitteln liefsen.

Molekularvolumen φ in Lösung.

m g-Aeq.-Lit.	Zucker $A = 341,1$		Magnesiumsulfat $A = 60,23$		Essigsäure $A = 60,00$		Schwefelsäure $A = 49,04$	
	6,0°	18°	6,3°	18°	5,5°	18°	6,0°	18°
0,0002	207	—	— 4,5	—	(51,3)	—	(6,1)	—
0,0006	207,3	—	— 4,5	—	(50,0)	—	(5,5)	—
0,001	207,32	209	— 4,6	—	(49,8)	—	(5,5)	—
0,002	207,41	209	— 4,6	— 3,4	49,61	—	5,9	6,9
0,005	207,48	209,5	— 4,14	— 3,21	49,69	50,7	6,92	7,94
0,01	207,56	209,59	— 3,91	— 2,65	49,72	50,88	7,71	9,32
0,03	207,70	209,71	— 3,37	— 2,15	49,85	51,0	9,75	11,80
0,05	207,8	209,77	— 3,03	— 1,74	49,88	51,04	10,75	12,77
0,1	208,0	209,89	— 2,45	— 1,21	49,93	51,10	12,03	14,05
1	209,9	211,5	+ 0,9	+ 1,68	50,21	51,34	15,54	16,96
5	—	215,9	+ 6,0	+ 6,58	51,05	52,14	17,57	18,52

[1]) JB. f. 1893, S. 60.

In vorstehender Tabelle sind die nach der Formel $\varphi = A - 1000\,\frac{s-1}{m}$ berechneten Molekularvolumina zusammengestellt (*m* = Grammäquivalente im Liter; *A* = Aequivalentgewicht der gelösten Substanz; *s* = specifisches Gewicht). Aus dieser Tabelle läfst sich das specifische Gewicht der untersuchten Lösungen nach der obigen Formel reconstruiren. *Kpl.*

K. Zepernick und G. Tammann. Ueber die Volumina einiger wässeriger Salzlösungen zwischen 100 und 150° [1]). — Es war früher gezeigt worden, dafs die *Isobaren* solcher Wassermengen, die bei 0° unter verschiedenen Drucken gleiche Volumina erfüllen, sich bei 120 bis 130° schneiden, dafs also die Volumina wieder gleich werden. Dasselbe müfste für Lösungen gelten, falls diese, wie gleichfalls schon nachgewiesen wurde, sich bezüglich der Wärmeausdehnung so verhalten, wie das einem höheren von der Temperatur unabhängigen Druck unterworfene Lösungsmittel. — Da nun die *thermische Ausdehnung von Lösungen* bisher nur bis 100° verfolgt war, so mufsten zur Prüfung dieser Folgerung die *specifischen Volumina* derselben bis gegen ca. 150° neu bestimmt werden. Die Messungen erfolgten in druckfesten Dilatometern, deren Temperatur durch — unter verschiedenem Druck — siedendes Brombenzol constant gehalten wurde. Aufser der *thermischen Ausdehnung des Wassers* oberhalb 100° wurde noch bestimmt dieselbe Gröfse für verschieden concentrirte *Lösungen von Natriumchlorid*, *Kaliumchlorid*, *Salzsäure*, *Natriumhydroxyd*, *Natriumsulfat*, *Natriumcarbonat* und *Calciumchlorid*. — Durch Interpolation liefs sich aus den erhaltenen Zahlen nun in der That feststellen, dafs sich die Isobaren des Wassers mit den Isobaren der verschiedenen Lösungen — ausgenommen Calciumchlorid — bei ca. 135° schneiden. Die Abweichung von der zwischen 125° und 135° zu erwartenden Temperatur für den Schnittpunkt liegt innerhalb der Fehlergrenzen. — Bezüglich der Discussion über die Genauigkeit der Messungen und die anzuwenden Correctionen mufs auf das Original verwiesen werden. *Kpl.*

Lecoq de Boisbaudran. Das Volumen der Salze in wässeriger Lösung [2]). — Um die beim Auflösen von Salzen in Wasser auftretende Volumenänderung zu bestimmen, ist es nach Ansicht des Verfassers zweckmäfsiger, im graduirten *Dilatometer* diese Gröfse direct festzustellen, als das specifische Gewicht der Lösung

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 659—670. — [2]) Compt. rend. **120**, 1190—1192.

im *Pyknometer* zu bestimmen. Vergleicht man Beobachtungen beider Methoden — ausgeführt an gleichen Mengen *Salz* und Wasser — mit einander, so kann man zu einer exacten *Dichtebestimmung* des Salzes gelangen nach einer einfachen Rechnungsmethode, die der Verfasser ausführt. Er bestimmte so das specifische Gewicht des *Natriumthiosulfates* bei 15,1° zu 1,753, das specifische Gewicht des *Natriumacetates* bei der gleichen Temperatur zu 1,448. — Zum Schlufs wird die einfache Handhabung des Dilatometers bei der Ausführung solcher Bestimmungen beschrieben. *Kpl.*

Lecoq de Boisbaudran. Volumina der Salze in ihren wässerigen Lösungen [1]). — Bekanntlich zeigen die meisten Salze bei der Auflösung eine Contraction, während *Ammoniumchlorid* und einige andere Ammonverbindungen eine Dilatation aufweisen. Der Verfasser ist nun der Ansicht, dafs die Ammonsalze nicht eine Ausnahmestellung einnehmen, sondern dafs sie Endglieder einer continuirlichen Reihe sind, deren Anfangsglieder die Salze mit starker Contraction bilden. Es kann nämlich die Volumenänderung (die sich zusammensetzt aus Dilatation beim Schmelzen vor der Lösung und der Contraction bei der Vereinigung mit dem Lösungsmittel) bei verschiedenen Salzconcentrationen und Temperaturen verschiedenes Vorzeichen haben. So z. B. zeigen sehr verdünnte Lösungen von Ammonchlorid — entgegen ihrem sonstigen Verhalten — bei 0° eine Contraction und sehr concentrirte Lösungen von *Natriumthiosulfat* gaben bei 15° eine Dilatation, während bei geringerer Concentration eine Contraction eintritt.

Angewandtes Salz	Temperatur Grad C.	In 100 Thln. Lösung sind enthalten Gramm	Volumenänderungen in Procenten, bezogen auf das Volum des festen Körpers bei der Versuchstemperatur
Natriumthiosulfat . .	15,1	1,5	— 17,97
" . .	"	7	— 15,09
" . .	"	12	— 13,35
" . .	"	35	— 7,68
" . .	"	60	— 2,74
" . .	"	85	+ 2,00
" . .	"	100	+ 4,54

[1]) Compt. rend. 121, 100—102.

Angewandtes Salz	Temperatur Grad C.	In 100 Thln. Lösung sind enthalten Gramm	Volumenänderungen in Procenten, bezogen auf das Volum des festen Körpers bei der Versuchstemperatur
Natriumacetat	15,1	1	— 0,56
„	„	4	— 0,38
„	„	9	+ 0,21
„	„	16	+ 0,95
Ammoniumchlorid . .	15,1	1	+ 3,37
„ . .	„	4	+ 4,90
„ . .	„	9	+ 6,90
Ammoniumchlorid . .	0°	1	— 0,62
„ . .	„	2	+ 0,07
„ . .	„	4	+ 1,40
„ . .	„	9	+ 3,95

Die vorstehende Tabelle der Versuchsdaten, die in einer Curve dargestellt sind, giebt ein deutliches Bild von dem Verhalten der untersuchten Salze. *Kpl.*

Lecoq de Boisbaudran. Volumina der Salze in ihren wässerigen Lösungen[1]). — Bei der ***Auflösung*** fast aller Salze in Wasser — ausgenommen sind einige Ammoniumverbindungen — tritt (wie die älteren Versuche ergaben) eine Contraction des Gesammtvolumens ein. Dagegen zeigt der Verfasser, dafs bei einer grofsen Anzahl von Salzen eine ***Contraction*** eintritt, wenn sie aus ***übersättigten Lösungen*** krystallisiren, was also einer Dilatation beim Entstehen der übersättigten Lösung entsprechen würde. Zur Untersuchung gelangten: *Natriumacetat*, *Natriumthiosulfat*, *Natriumsulfid* ($Na_2S + 9$ aq.), *Natriumcarbonat*, *Magnesiumsulfat* ($MgSO_4 . 7H_2O$), *Ammoniumaluminiumalaun*, *Ammoniumnitrat*, *Silbernitrat*, *Ferrosulfat* ($FeSO + 7H_2O$), die alle die beschriebene Erscheinung zeigen; *Natriumsulfat* ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) dagegen ergab bei der Krystallisation aus übersättigten Lösungen stets eine Dilatation. — Zum Schlusse spricht der Verfasser über die Bedingungen, die einzuhalten sind, damit aus einer Salzlösung das Salz an der Oberfläche und nicht unterhalb der Flüssigkeit krystallisirt. *Kpl.*

A. Wentworth Jones. Die molekulare Aenderung des Volumens bei der Bildung verdünnter Lösungen in organischen

---

[1]) Compt. rend. **121**, 539—541.

Lösungsmitteln [1]). — Die Volumenänderungen *(v)*, die beim Auflösen verschiedener Substanzen in Schwefelkohlenstoff und in Benzol auftreten, wurden bestimmt und daraus die *„molekulare Volumenänderung"*

$$x = \frac{v \,.\, m \,.\, W}{V \,.\, M \,.\, w}$$

berechnet. Hier bedeutet: v die beobachtete Aenderung des Volumens, V das Volumen der Lösung, m das Molekulargewicht der Substanz, w resp. W das Gewicht der angewendeten Substanz resp. des Lösungsmittels, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Auf Grund dieser Versuche hält der Verfasser es für ausgeschlossen, dafs die Volumenänderungen auf die Attraction des Lösungsmittels durch das Gelöste zurückzuführen seien, wie Traube annimmt; er glaubt vielmehr, dafs es sich um eine analoge Erscheinung handle, wie bei der Abweichung der Gase vom Boyle'sche Gesetz. *Kpl.*

G. Tammann. Ueber die Volumenänderungen bei der Neutralisation verdünnter Lösungen [2]). — Durch die Arbeiten von Ostwald und Ruppin [3]) ist man über die Abhängigkeit der Volumenänderungen bei der Neutralisation von der Natur der Säure und Basis orientirt; es fehlt noch die Ermittelung der Abhängigkeit von der Concentration und der Temperatur. Die experimentelle Bestimmung der ersteren ist der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung. Die Anwendung der Sprengel'schen Methode zur Bestimmung der *specifischen Gewichte* gab nicht zufriedenstellende Resultate, weil — wie sich später herausstellte — die Pyknometer nicht auf die richtige Temperatur zu bringen waren. Deswegen wurde das Verfahren von Kohlrausch-Hallwachs [4]) — Wägung eines Senkkörpers in den zu bestimmenden Lösungen — benutzt. Festgestellt wurden die *specifischen Gewichte verschieden concentrirter Lösungen* von *monochloressigsaurem Natron*, *Natriumacetat*, *Natriumsulfat* und *Natriumhydroxyd* in der Nähe von 18°. Diese wurden mit Messungen von Kohlrausch und Hallwachs combinirt. — Die Hauptergebnisse enthält die folgende Zusammenstellung: *Ausdehnung bei der Mischung folgender Gewichtsmengen Säure und Natronlauge bei 18° in Cubikcentimetern Gewicht eines Liter Wassers bei 18° = 1 kg gesetzt. Verfahren von Kohlrausch und Hallwachs.*

---

[1]) Chem. News 72, 279. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 91—96. — [3]) JB. f. 1894, S. 73. — [4]) JB. f. 1893, S. 60.

Gewicht und Concentration der Natronlauge	Gewicht und Concentration der gleichen Gewichtsmengen äquivalenter Lösungen folgender Säuren			
	HCl	$^1/_2 H_2SO_4$	$CH_2ClCOOH$	CH_3COOH
200 kg 0,006 Aequ. NaOH . . .	23,4 ccm	22,4 ccm	16,8 ccm	13,0 ccm
100 „ 0,01 „ „ . . .	23,3 „	20,7 „	15,9 „	12,5 „
50 „ 0,02 „ „ . . .	22,6 „	18,6 „	14,5 „	12,8 „
20 „ 0,05 „ „ . . .	22,4 „	16,6 „	13,3 „	12,0 „
10 „ 0,1 „ „ . . .	22,0 „	15,3 „	12,8 „	11,7 „

Kpl.

G. Tammann. Ueber die Volumenänderungen bei der Neutralisation [1]. — Entgegen der üblichen Auffassung vertritt der Verfasser die Anschauung, dafs die Volumenänderungen bei der Neutralisation, sowie bei der Auflösung von Salzen und beim Verdünnen von Lösungen zurückzuführen sind auf die durch Veränderung des *Binnendruckes* verursachten Volumenänderungen des Lösungsmittels. Er hatte nun früher [2]) gezeigt, wie man im Stande ist, die Volumenänderungen von Lösungen bei wechselndem Druck zu bestimmen. Wendet man diese Rechnung auf die Neutralisation von NaOH oder KOH mit HCl an, so kommt man zu Zahlen, die nur wenig gröfser sind, als die beobachteten, ein Beweis, dafs die Volumenänderungen der gelösten Substanz gegenüber den durch Druckvariationen bewirkten Volumenänderungen des Lösungsmittels nur secundärer Natur sind. — Dafs die letzteren in erster Linie in Betracht kommen, geht noch deutlicher hervor aus dem Vergleich der Aenderung des *Compressionscoëfficienten* μ nach der Temperatur beim Wasser mit der Volumenänderung bei der *Neutralisation* mit der Temperatur. μ sinkt von 0^0 bis 50^0 um ca. 14 Proc. und wächst dann wieder bis 100^0 um 6 Proc. Denselben Gang zeigen die Volumencontractionen bei der Neutralisation von HCl mit NaOH. Schreibt man die Volumenänderungen in der Lösung aber der gelösten Substanz zu, so ist das Minimum bei 50^0 nicht erklärlich. — Auch die Thatsache, dafs die Volumenänderung bei der Neutralisation bei steigender Concentration abnimmt, läfst sich auf Grund der Annahme des Verfassers ableiten. *Kpl.*

G. Tammann. Ueber die Abhängigkeit der Volumina von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 139—146. — [2]) JB. f. 1894, S. 69.

Lösungen vom Druck[1]. — Für die Volumenänderungen bei der *Compression des Wassers* hatte Tait aus seinen Versuchen die Formel:

$$\frac{\Delta v}{\Delta p} = \frac{A}{B + p} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

abgeleitet, in der A und B von der Temperatur abhängen. Eine ähnliche Formel:

$$\frac{\Delta v}{\Delta p} = \frac{A}{B + p + am} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

sollte nach Tait für Salzlösungen gelten, wenn m die in 100 g Wasser gelöste Salzmenge ist, während a von der Natur des gelösten Salzes abhängt. Diese Tait'schen Ausdrücke stimmen nun mit gewissen Erfahrungen über die Compression von Lösungen nicht überein und sie können deswegen nur als Näherungsformeln für verdünntere Lösungen angesehen werden; ihre praktische Bedeutung leidet auch darunter, dafs für jedes Salz die Constante a besonders zu bestimmen ist. Diese Schwierigkeiten verschwinden nach Tammann, wenn man am des obigen Ausdruckes durch ΔK — die Differenz der *Binnendrucke* von Lösung und Lösungsmittel — ersetzt. Mafsgebend für das Volumen einer Lösung ist der Werth $K + \Delta K + p$, in dem p den Aufsendruck, K den Binnendruck des Lösungsmittels für $p = 0$ und $K + \Delta K$ den Binnendruck der Lösung bei $p = 0$ bedeuten. Unter den Voraussetzungen nun, dafs 1. eine Aenderung des äufseren Druckes eine ihr gleiche Aenderung des inneren Druckes hervorruft, und dafs 2. gleichen Aenderungen des äufseren und inneren Druckes bei gleichen Werthen von $K + \Delta K + p$ gleiche elementare Volumenänderungen entsprechen, läfst sich nun der folgende Satz ableiten: Die Volumenänderungen, welche eine Lösung vom Binnendruck $K + \Delta K$ durch Steigerung des äufseren Druckes p erfährt, ist gleich der Volumenänderung des Lösungsmittels, die eintritt, wenn man auf dem einen äufseren Druck gleich $p_1 = \Delta K$ unterworfenen Lösungsmittel den Druck um p steigert. Dieser Satz ist identisch mit dem Gesetz der Parallelität der thermodynamischen Flächen des Lösungsmittels und der Lösung, welcher besagt, dafs die erstere Fläche nach Verschiebung längs der Druckaxe um ΔK mit der letzteren congruirt. Unter Anwendung dieser Sätze erhält man für das Volumen der Lösung unter dem Drucke p den folgenden Ausdruck:

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 17, 620—636.

$$v_{\varDelta K,\,p} = v_{\varDelta K,\; p=0} - v_{p=\varDelta K=0} \int\limits_{\varDelta K}^{\varDelta K+p} \frac{\partial v}{\partial p}\, dp \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und das Volumen der Lösung beim Binnendruck K des Lösungsmittels ist bestimmt durch folgende Gleichung:

$$V_{p=\varDelta K=0} = \frac{V_{\varDelta K,\, p=0}}{1 - \int\limits_{0}^{\varDelta K = p_1} \frac{\partial v}{\partial p}\, dp} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

(Die Indices geben die herrschenden inneren und äuſseren Drucke an.) Der Werth $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$ für Wasser läſst sich nun aus Amagats-Bestimmungen finden, welche sich durch Tait's Gleichung

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{A}{B + p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

zwanglos wiedergeben lassen. Da nun, wie leicht ersichtlich, das Volumen des Lösungsmittels (v_p) beim Drucke p gegeben ist durch die Gleichung

$$v_p = v_{p=0} \left(1 - \int^{p} \frac{\partial v}{\partial p}\, dp\right),$$

wo $v_{p=O}$ das Volumen beim Drucke $p = O$ bedeutet, so findet man unter Benutzung von (5) nach der Integration als Volumen des Lösungsmittels

$$v_p = v_{p=0} \left(1 - A lg_{nat} \frac{B + p}{B}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

und wenn man in der gleichen Weise die Gleichungen (3) und (4) mit (5) combinirt und integrirt, so erhält man das *Volumen der Lösung bei beliebigem inneren und äuſseren Druck*

$$v_{\varDelta K,\, p} = v_{\varDelta K,\, p=0} \left(1 - \frac{A\, lg_{nat} \frac{B + \varDelta K + p}{B + \varDelta K}}{1 - A\, lg_{nat} \frac{B + \varDelta K}{B}}\right) \quad . \quad (7)$$

An dieser Formel ist jedoch noch in den meisten Fällen eine Correctur anzubringen, weil die oben benutzten Voraussetzungen nicht allgemein zutreffen. Für die Prüfung dieser Theorie an den Erfahrungen werden von Tammann zunächst die *Gleichungen* der von Amagat für *Wasser* bestimmten *Isothermen* berechnet;

es folgt dann die Prüfung der Formel (7) an den Messungen Tait's[1]) über die Compression von Salzlösungen. Zur Berechnung der $\varDelta K$-Werthe war erforderlich die Kenntnifs der *specifischen Volumina der Lösungen*; die letzteren wurden von Hasselbladt und Lerche bestimmt an *Lösungen* von *Jodkalium*, *Ammonsulfat*, *Chlorbaryum*, *Magnesiumsulfat*, *Ammoniak*, *Kaliumhydroxyd* und *Natriumhydroxyd* bei 0°, 10°, 15°, 20°, 25° und 30° und für verschiedene Concentrationen. — Die schliefslich unter Benutzung dieser Bestimmungen für die bei Drucksteigerung eintretenden Volumencontractionen dieser Lösungen berechneten Werthe werden mit den von Tait direkt gemessenen zusammengestellt, wobei sich zeigt, dafs die mittlere Differenz zwischen Theorie und Beobachtung ca. 3 Proc. der gesammten Volumenänderung beträgt. — Zum Schlusse werden noch die Messungen von Röntgen und Schneider[2]) mit der Theorie verglichen. „Als Resultat dieser Untersuchung ergiebt sich die Möglichkeit, aus den leicht zu bestimmenden Wärmeausdehnungen von Lösungen die schwierig festzustellenden Compressibilitäten zu ermitteln und die Volumina der Lösungen unter beliebigen Drucken anzugeben.“ *Kpl.*

Skubich. Ueber Dichteänderungen der Flüssigkeiten[3]). — I. Der Verfasser bespricht kurz die bekannten Volumencontractionen oder Dilatationen, die beim Lösen von Gasen oder festen Körpern in Flüssigkeiten, beim Mischen von Flüssigkeiten und beim Verdünnen concentrirter Lösungen auftreten. Er macht sodann darauf aufmerksam, dafs diese Volumenänderungen zu berücksichtigen sind, wenn es sich darum handelt, aus concentrirteren Lösungen andere verdünntere von bestimmtem Procentgehalt (officinelle Lösungen, Mafsflüssigkeiten) herzustellen. Zum Schlufs giebt er eine Reihe von Beispielen, in denen die rechnerische Berücksichtigung der Volumenänderungen dargelegt wird. II. Im Anschlufs an die vorstehenden Ausführungen werden sodann diejenigen Factoren (Molekülanziehung, osmotischer Druck, elektrolytische Dissociation u. s. w.) besprochen, die auf die beschriebenen Volumenänderungen und auf den Binnendruck von Einflufs sind. Des Weiteren weist der Verfasser auf die Aenderungen des thermischen Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Druck hin und giebt eine kurze Uebersicht über die Arbeit von Tammann und Hirschberg, in der der Nachweis erbracht ist, dafs dieser Coëfficient durch Lösen von Salzen in gleicher Weise beeinflufst wird, wie durch Druckerhöhung. *Kpl.*

---

[1]) JB. f. 1889, S. 146. — [2]) JB. f. 1886, S. 129. — [3]) Apoth.-Zeitg. 10, 439—441, 505—507.

Carl Forch. Experimentaluntersuchungen über die Wärmeausdehnungen wässeriger Lösungen [1]. — Es handelte sich bei der vorliegenden Untersuchung um eine möglichst exacte Bestimmung der *Ausdehnungscoëfficienten wässeriger Salzlösungen*, über welche bisher nur zum Theil unzusammenhängende, zum Theil nicht hinreichend genaue Angaben von Gerlach, Marignac, Kremers und Kreitling vorlagen. Die Messungen wurden ausgeführt an Lösungen von HNO_3, $LiNO_3$, NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3: H_2SO_4, Li_2SO_4, $KHSO_4$, K_2SO_4, $ZnSO_4$, $CuSO_4$; H_3PO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4, K_3PO_4; KBr, KJ; $NaOH$, KOH; $ZnCl_2$, und zwar immer bei Lösungen, die nahezu $1/2$, 1 und 2 Grammäquivalente im Liter enthielten. Die Fehlergrenzen wurden so bemessen, dafs im ungünstigten Falle sich für den Ausdehnungscoëfficienten — bei Beobachtungen von 5 zu 5°, wie sie durchweg gemacht wurden — ein Fehler von 2 Proc. ergab. Die Ausführung der Messungen geschah in einem mit eingeschliffenem Thermometer und Hahn zum Füllen versehenen *Dilatometer*, in dem sich zum schnelleren Temperaturausgleich eine durch Magnete betriebene Rührvorrichtung befand. — Aufser den Correctionen für Faden und Caliber am Thermometer und am Dilatometerrohr mufste noch eine Correction für den Druck der in letzterem stehenden Flüssigkeitssäule angebracht werden, die experimentell ermittelt wurde. Die Details hiervon, sowie von der benutzten Beobachtungsmethode sind im Original nachzusehen. Beträgt das Volumen des bis zum Theilstrich 0 gefüllten Dilatometers bei 0° V_0 und bei T^0 V_T, besitzt der herausragende Faden bei t^0 die Länge L und beträgt die Calibercorrection C, die Druckcorrection Δ, so ist bei einem Volumenausdehnungscoëfficienten α für die Flüssigkeit und β für das Glas, das Gesammtvolumen der Flüssigkeit $V_T = (L + C)\{1 + \alpha(T - t)\}\{1 + \beta t\} + V_0\{1 + \beta T\} + \Delta$; und wenn man nach dem Auflösen der Klammern die sehr kleinen Glieder mit $\alpha . \beta$ und β^2, sowie das Glied $C\{\alpha(T - t) + \beta t\}$ fortläfst, so wird $V_T = L + C + L(T - t)\alpha + L\beta t + V_0(1 + \beta T) + \Delta$. β liefs sich nun aus der bekannten Ausdehnung des reinen Wassers im Dilatometer direct bestimmen und somit war dann schliefslich α zu ermitteln. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, und zwar enthält die erste derselben die Volumina der Lösungen von *annähernd* $1/2$, 1 und 2 Grammäquivalenten im Liter bei den direct beobachteten Temperaturen, die sehr nahe bei 0°, 5°, 10°, 15°......30°, 35° und 40° liegen.

---

[1] Ann. Phys. 55, 100—120.

In der zweiten Tabelle sind die Volumina von 5 zu 5° wiedergegeben und in der dritten Tabelle endlich sind die Ausdehnungscoëfficienten für die Intervalle 0 bis 5°, 5 bis 10° ...... 35 bis 40° und für die Concentrationen $^1/_2$, 1 und 2 Grammäquivalente im Liter enthalten. Die letztere Tabelle, die im Original durch Curventafeln wiedergegeben ist, soll hier aufgeführt werden.

Ausdehnungscoëfficienten für die Concentrationen

$m = {}^1/_2,\ 1 \text{ und } 2\ \frac{\text{Grammäqu.}}{\text{Liter}};\ (\alpha \,.\, 10^6 = \ldots.)$

t	HNO_3			$LiNO_3$			$NaNO_3$		
	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$
0— 5	77	167	307	70	145	261	114	204	349
5—10	138	213	335	127	190	289	169	253	372
10—15	191	255	365	182	235	321	219	291	399
15—20	240	298	391	230	275	347	266	332	427
20—25	286	336	420	276	313	374	307	365	448
25—30	324	366	443	316	346	398	346	397	470
30—35	364	402	468	355	377	426	381	427	495
35—40	402	442	495	392	412	449	416	446	507

t	KNO_3		NH_4NO_3			$^1/_2H_2SO_4$	$^1/_2Li_2SO_4$		
	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 1$	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$
0— 5	99	183	78	158	273	147	48	101	166
5—10	155	223	134	202	301	196	107	150	197
10—15	208	270	189	247	333	245	164	190	231
15—20	258	309	239	288	364	287	208	232	260
20—25	299	343	284	325	388	326	254	271	289
25—30	334	375	324	359	415	361	296	304	318
30—35	372	398	359	388	441	392	337	341	338
35—40	407	430	403	424	462	426	366	370	367

t	$^1/_2KHSO_4$			$^1/_2K_2SO_4$		$^1/_2ZnSO_4$		
	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = {}^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$
0— 5	86	173	305	78	148	54	110	195
5—10	149	222	335	135	192	114	160	230
10—15	202	266	364	187	232	168	207	262
15—20	252	310	397	234	273	220	250	295
20—25	296	345	421	278	308	265	289	327
25—30	337	380	444	315	341	307	327	352
30—35	376	414	470	357	373	349	363	382
35—40	411	441	492	389	402	383	392	411

t	$^1/_2 CuSO_4$			KBr			KJ		
	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$
0— 5	56	118	212	67	140	241	88	173	298
5—10	117	169	245	128	184	269	146	221	323
10—15	173	215	281	180	230	304	195	260	349
15—20	222	258	314	231	270	330	247	299	378
20—25	271	302	350	274	305	356	287	334	402
25—30	321	334	373	313	341	373	323	364	422
30—35	353	381	403	355	374	410	367	395	447
35—40	392	410	433	387	406	444	400	427	471

t	H_3PO_4			KH_2PO_4		K_2HPO_4		
	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$
0— 5	48	99	188	95	168	153	250	338
5—10	109	154	228	148	208	196	277	349
10—15	164	205	267	197	244	236	303	363
15—20	220	251	304	242	283	272	331	379
20—25	266	292	337	283	316	311	356	390
25—30	309	331	371	321	344	344	376	405
30—35	352	369	399	358	374	374	396	418
35—40	387	403	430	391	404	404	416	432

t	K_3PO_4		NaOH			KOH		
	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$
0— 5	209	326	90	174	286	87	165	260
5—10	243	340	145	215	308	140	202	284
10—15	279	356	197	256	334	191	246	312
15—20	310	377	243	295	357	236	280	338
20—25	344	394	285	327	380	276	314	359
25—30	365	409	323	352	399	316	340	385

t	$^1/_2 ZnCl_2$		
	$m = ^1/_2$	$m = 1$	$m = 2$
0— 5	44	118	271
5—10	106	173	315
10—15	164	228	354
15—20	216	279	398
20—25	265	323	434
25—30	309	367	467
30—35	351	410	504
35—40	396	447	526

Irgend welche Gesetzmäfsigkeiten zwischen dem thermischen Verhalten und anderen physikalischen Eigenschaften der Lösungen konnten nicht aufgefunden werden. *Kpl.*

S. de Lannoy. Experimentelle Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von Salzlösungen [1]. — Bevor zu den endgültigen Bestimmungen geschritten wurde, mufste eine Anzahl älterer *dilatometrischer* und *pyknometrischer Methoden* geprüft werden, um den erreichbaren Grad von Genauigkeit kennen zu lernen. Der Verfasser entschlofs sich endlich für die Feststellung der thermischen Ausdehnung zur Anwendung eines *Dilatometers*, das an einem Ende die Mefscapillare, am anderen Ende eine kurze, im rechten Winkel gebogene Capillare trug, die eine einfache Regulirung des Flüssigkeitsstandes gestattete und trotzdem einen sicheren Verschlufs gewährleistete. Für einige Lösungen kamen auch Dilatometer von Bremer und de Heen zur Anwendung. Die Temperatur konnte auf 0,02 bis 0,03° constant erhalten werden. Die Lösungen wurden durch Abwägen hergestellt. Unter Berücksichtigung der Fehler bei den Volumenmessungen, bei der Temperaturbestimmung und bei den Wägungen liefs sich berechnen, dafs der Fehler des zu bestimmenden Volumens sich im ungünstigsten Falle auf 0,000088 des Volumens belaufen würde. Eine directe Prüfung der Genauigkeit an reinem Wasser und an Natriumsulfatlösungen in verschiedenen Apparaten ergab jedoch nie so grofse Abweichungen. Die vierte Decimale ist also noch richtig. Die Messungen erfolgten für jedes *Salz* bei vier verschiedenen Concentrationen im Temperaturintervall von 0 bis 80°. Sie lassen sich allgemein für jede Concentration ausdrücken durch die Formel

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2),$$

doch benutzt der Verfasser zur Erhöhung der Genauigkeit bisweilen nicht für das ganze Temperaturintervall dieselbe Formel, sondern zwei Ausdrücke, von denen der eine oberhalb, der andere unterhalb 40° gültig ist. Da es an dieser Stelle nicht möglich ist, das ganze Tabellenmaterial, welches 15 Seiten umfafst, wiederzugeben, so soll hier nur eine Uebersicht über die Coëfficienten a und b gegeben werden, aus denen dann mit Hülfe der anderen Angaben nach der obigen Formel das Volumen einer jeden Lösung bei beliebiger Temperatur berechnet werden kann, wenn das Volumen bei einer bestimmten Temperatur (am besten 0°) bekannt ist. (Der Verfasser hat V_0 stets = 1,000000 gesetzt.)

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 18, 443—472.

Tabelle der Coëfficienten a und b.

1. Gelöste Substanz	2. Concentration: 100 g Lösung enthalten in Gramm	3. a	4. b	5. Gültigkeitsbereich von a und b im Temperaturintervall
Ammonnitrat . .	4	— 0,0000082	0,000007131	0 bis 40°
	4	0,0001206	0,000003204	40 „ 80°
	12	0,0002355	0,000002477	0 „ 80°
	20	0,0003219	0,000001953	0 „ 80°
	44	0,0004511	0,000000996	0 „ 80°
Kaliumferricyanid	4	0,0000812	0,000003626	40 bis ca. 86°
	4	0,0000478	0,000004462	0 bis 40°
	8	0,0001185	0,000003433	40 „ 86°
	8	0,0001020	0,000003850	0 „ 40°
	12	0,0001733	0,000002847	0 „ 86°
	20	0,0002333	0,000002318	0 „ 82°
Kaliumbromid . .	4	0,0001292	0,000003139	40 „ 84°
	4	0,0000100	0,000006178	0 „ 40°
	10	0,0001320	0,000003473	0 „ 86,6°
	20	0,0002390	0,000002482	0 „ 86,6°
	30	0,0002514	0,000001677	0 „ 86,6°
Ammonsulfat . .	4	0,0001059	0,00000332	40 „ 82°
	4	0,000048	0,00000464	0 „ 40°
	12	0,0001865	0,00000248	40 „ 85°
	12	0,0001723	0,000002837	0 „ 40°
	20	0,0002424	0,00000172	0 „ 82°
	50	0,0002690	0,000000752	0 „ 93,7°
Zinksulfat . . .	4	0,0000495	0,0000041	40 „ 81°
	4	0,0000015	0,0000053	0 „ 40°
	10	0,0001006	0,000003587	40 „ 81°
	10	0,0000818	0,000004050	0 „ 40°
	20	0,0001619	0,000003128	40 „ 81°
	20	0,000151	0,0000034	0 „ 40°
	30	0,0002240	0,0000025	0 „ 62°
Natriumnitrat . .	4	0,0001304	0,000003524	40 „ 82°
	4	0,0001080	0,000004075	0 „ 40°
	10	0,000255	0,0000027	0 „ 77°
	20	0,0003933	0,000001855	0 „ 82°
	40	0,000509	0,000001	0 „ 76,5°
Bleinitrat	4	0,0000963	0,00000349	40 „ 85°
	4	0,000020	0,00000515	0 „ 40°

1. Gelöste Substanz	2. Concentration: 100 g Lösung enthalten in Gramm	3. a	4. b	5. Gültigkeitsbereich von a und b im Temperaturintervall
Bleinitrat	10	0,000141	0,00000328	40 bis 76,5°
	10	0,000103	0,0000041	0 „ 40°
	15	0,000175	0,0000031	40 „ 73°
	15	0,000127	0,0000013	0 „ 40°
	25	0,0002438	0,00000267	0 „ 70,5°
Strontiumnitrat .	4	0,000098	0,00000377	40 „ 82°
	4	0,000055	0,000004775	0 „ 40°
	8	0,0001525	0,00000344	40 „ 75°
	8	0,000126	0,0000041	0 „ 40°
	15	0,0002766	0,000002413	40 „ 75°
	15	0,0002038	0,000002685	0 „ 40°
	25	0,000371	0,00000176	0 „ 75°
Magnesiumsulfat ($MgSO_4 . 7 H_2O$)	3,796	0,0000591	0,00000397	40 „ 75°
	3,796	—0,0000015	+0,000000585	0 „ 40°
	9,915	0,0001037	0,000003453	40 „ 85°
	9,915	0,0000708	0,00000431	0 „ 40°
	19,688	0,000162	0,000002775	40 „ 82°
	19,688	0,000139	0,00000335	0 „ 40°
	29,438	0,0002079	0,00000224	0 „ 82°

Aus der Columne 5 sind die Temperaturen zu entnehmen, bis zu denen die Versuche fortgesetzt wurden. *Kpl.*

Spencer Umfreville Pickering. Automatische Registrirung von Knicken der Curven, die die Eigenschaften von Lösungen darstellen [1]). — Um *Lösungswärmen* in ihrer *Abhängigkeit von der Concentration* zu registriren, verfährt der Verfasser, z. B. bei Schwefelsäure, derart, dafs er diese aus einem graduirten Gefäfs in ein mit bestimmter Wassermenge beschicktes *Calorimeter* fliefsen läfst und für gutes Durchmischen der Flüssigkeiten sorgt. Dann wird das im Calorimeter befindliche Thermometer auf einem sich drehenden Cylinder photographirt und in regelmäfsigen Intervallen der Stand der Schwefelsäure abgelesen. Es läfst sich dann jederzeit die Concentration der Lösung berechnen, und da sich Discontinuitäten im Gang des Thermometers direct aus der Photographie ablesen lassen, so kann man feststellen, bei welchen Con-

[1]) Phil. Mag. 40, 472—476.

centrationen in der Lösungswärme Knickpunkte vorhanden sind. Die gefundenen Werthe stimmen mit den früher auf andere Weise ermittelten überein. *Kpl.*

E. Monnet. Calorimetrische Untersuchungen über Salzlösungen. Natriumacetat[1]). — Bestimmt wurden die Wärmemengen, die beim Lösen variabler Quantitäten von Natriumacetat in der gleichen Gewichtsmenge Wasser absorbirt werden. In der folgenden Tabelle ist S die Concentration der Lösung, d. h. das Verhältnifs des als Hydrat angewendeten Salzes zum zugesetzten Wasser, und D_h die absorbirte Wärmemenge in kleinen Calorien:

S	D_h	S	D_h
0,04	34,63	0,16	35,19
0,08	34,93	0,20	35,27
0,12	35,07		

Die *Lösungswärme* steigt also mit der Concentration, d. h. also, bei der Verdünnung einer Lösung wird Wärme entwickelt. Die *Verdünnungswärmen* wurden bis zu einer Concentration 28,5 gemessen. *Kpl.*

G. Tammann. Ueber die specifischen Wärmen der Lösungen[2]). — Bei verdünnten Lösungen hat man vielfach die Beobachtung gemacht, dafs ihre specifische Wärme geringer ist, als die des in ihnen enthaltenen Wassers. Um für diese auffällige Thatsache eine Erklärung zu geben, ist es nun nach dem Verfasser erforderlich, die bei der Auflösung stattfindenden *Zustandsänderungen* zu berücksichtigen. — Die Wärmecapacität der Lösung setzt sich zusammen aus der specifischen Wärme des gelösten Stoffes und der specifischen Wärme des Lösungsmittels. Um die erstere Gröfse zu finden, mufs man annehmen, dafs die specifische Wärme des gelösten Stoffes ebenso grofs ist wie im gasförmigen Zustande (bei constantem Volumen). Es gilt sodann für völlig dissociirte binäre Elektrolyte die Gleichung $c_p = c_v . 1{,}667$, und da $M(c_p - c_v) = 1{,}98$ Cal. ist, so ergiebt sich die gesuchte Molekularwärme für das Ion rund zu 3 Cal. Bei mehrwerthigen Atomen läfst sich die specifische Wärme nur schätzungsweise berechnen und zwar setzt sie der Verfasser gleich zwei Drittel von *der* des festen Körpers. — Um nun die specifische Wärme des Lösungsmittels in der Lösung festzustellen, ist zu berücksichtigen, dafs es beim Auflösen von Substanz eine Zustandsänderung erfährt. Ausgehend von dem Satze, dafs sich Lösungen in vielen Beziehungen so verhalten, wie das einem höheren Drucke unterworfene Lösungsmittel, trägt der

[1]) Compt. rend. **120.** 500—501. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **18,** 625—644.

Verfasser diesem Umstande Rechnung, indem er annimmt, dafs in der Lösung die specifische Wärme des Lösungsmittels gleichzusetzen ist der specifischen Wärme des reinen Lösungsmittels unter einem äufseren Drucke $p = \Delta k$, wobei Δk die *Zunahme* des Binnendruckes in der Lösung bedeutet. Δk läfst sich nun nach früheren Angaben des Verfassers berechnen. Es gilt nun für die Aenderung der specifischen Wärme einer Flüssigkeit mit dem Druck die Gleichung

$$\left(\frac{d\,C_p}{dp}\right)_T = - \, T\left(\frac{d^2 v}{d\,T^2}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

den Werth $\frac{d^2 v}{d\,T^2}$ kann man aus den für mehrere Flüssigkeiten von Amagat festgestellten thermodynamischen Flächen berechnen. Ist nun $\frac{d^2 v}{d\,T^2} = f(p)$ bekannt, so kann man diesen Werth in (1) einführen und erhält durch Integration

$$C_{p = \Delta k} = C_{p = 0} - T\int^{p = \Delta k} f(p)\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

so dafs man die specifischen Wärmen für beliebige äufsere Drucke berechnen kann, wenn man noch $C_{p=0}$ kennt. Es werden nun zunächst für Wasser in den Temperaturintervallen 5 bis 15°, 20 bis 40°, 50 bis 70° die numerischen Gleichungen für den Quotienten $\frac{d^2 v}{d\,T^2}$ berechnet und mit deren Hülfe wurde $C_{p=\Delta k}$, also die in Rechnung zu ziehende specifische Wärme des Lösungsmittels, für Lösungen bekannten Binnendruckes bestimmt. Addirt man zu dem Werthe $C_{p=\Delta k}$ die specifische Wärme des gelösten Stoffes, so erhält man die specifische Wärme der Lösung. Diese Rechnungen wurden durchgeführt für Lösungen des *Chlorids*, *Bromids*, *Jodids*, *Nitrats* und *Oxydhydrats* von *Kalium*, für *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Schwefelsäure*, für das *Chlorid*, *Nitrat*, *Sulfat*, *Hydrat von Natrium*, für *Ammonium-* und *Magnesiumsulfat*, ferner für *Baryumchlorid* und *Ammoniak*. Die Abweichung der berechneten Werthe von den gefundenen ist meist geringer als 1 Proc. Nach J. Thomsen zeigen die bei der *Neutralisation* von *Natrium-* oder *Kaliumhydroxyd* mit *Salpeter-*, *Salz-* oder *Schwefelsäure* entstandenen Lösungen eine gröfsere Wärmecapacität als die getrennten Lösungen. Das ist nach dem Verfasser zum Theil darauf zurückzuführen, dafs bei der Neutralisation der innere Druck abnimmt, wodurch die Wärmecapacität wächst; es ist nämlich nicht möglich, die Zunahme der Wärmecapacität allein

auf Rechnung des gebildeten Wassers zu schieben. Auch der Thomsen'sche Satz, dafs beim Verdünnen die Wärmecapacität der Lösungen kleiner wird, läfst sich aus den Aenderungen des Binnendruckes ableiten und ebenso kann man unter Berücksichtigung der letzteren Gröfsen zu einer richtigen Berechnung der Aenderung der specifischen Wärmen von Lösungen mit der Temperatur gelangen. *Kpl.*

Louis Bruner. Ueber die specifische Wärme überschmolzener Salze [1]). — Der Verfasser bestimmte die specifische Wärme des *Natriumthiosulfats* bei verschiedenen Temperaturen und fand folgende Zahlen:

Temperaturgrenzen	Spec. Wärme	Temperaturgrenzen	Spec. Wärme
94 bis 17°	0,584	55 bis 16°	0,599
83 „ 16°	0,586	47 „ 17°	0,602
83 „ 16°	0,588	36 „ 17°	0,395 (? Ref.)
65 „ 16°	0,590	2 „ 13°	0,563

Bei 48°, dem *Schmelzpunkte* des Salzes, zeigt sich ein deutliches Maximum. *Kpl.*

William Sutherland. Molekularkraft und Oberflächenspannung von Lösungen [2]). — Der Verfasser hatte früher [3]) eine Formel aufgestellt, die es gestattete, die Oberflächenspannung eines Gemisches zweier Flüssigkeiten zu berechnen, wenn die Dichte des Gemisches und der Componenten, sowie die Oberflächenspannungen der Componenten bekannt waren. Die betreffende Formel kann nicht direct auf wässerige Lösungen von festen Substanzen übertragen werden; vielmehr müssen gewisse Abänderungen vorgenommen werden, die der Verfasser ableitet. Bei der Prüfuug der neu gewonnenen Beziehung an einem gröfseren älteren Versuchsmaterial verschiedener Autoren ergiebt sich als wesentliches Resultat, dafs die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen denselben Gesetzen gehorcht wie *die* gemischter Flüssigkeiten. Es zeigt sich ferner, dafs die aus den Oberflächenspannungen von Lösungen berechneten Werthe der Molekularattraction in Uebereinstimmung sind mit den aus der kinetischen Theorie der festen Körper hergeleiteten Zahlen. *Kpl.*

L. Marini. Diffusionscoëfficient von Chlornatrium bei verschiedenen Concentrationen [4]). — Bestimmt wurde nach dem Verfahren von O. Wiener die Diffusion wässeriger Kochsalzlösungen

[1]) Compt. rend. 121, 60—61. — [2]) Phil. Mag. 40, 477—494. — [3]) JB. f. 1894, S. 40. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 135—139.

verschiedener Concentration in reines Wasser. Der Verfasser konnte den von Wiener aufgestellten Satz bestätigen, der besagt, dafs die ganze Diffusionsfläche, unabhängig von ihrer sich allmählich ändernden Gestalt, constant bleiben mufs, solange die Diffusion noch nicht in merklicher Weise bis zu den Enden des Gefäfses vorgeschritten ist. Für den Diffusionscoëfficienten k wurden die folgenden Werthe abgeleitet (bei 18°):

Concentration der Lösung	k
2 fach-normal	1,109
1 fach-normal	1,078
$^1/_2$ fach-normal	1,065
$^1/_5$ fach-normal	1,069

Es scheint demnach zwischen $^1/_2$- und $^1/_5$-Normalität ein Minimum zu liegen; wenigstens aber werden die mit fallender Concentration abnehmenden Diffusionscoëfficienten in diesem Bereiche annähernd constant. *Kpl.*

John Hall Gladstone und Walter Hibbert. Die Molekularrefraction gelöster Salze und Säuren[1]). — Gladstone hatte im Jahre 1868 den Satz ausgesprochen, dafs das *Refractionsäquivalent* einer Lösung gleich ist der Summe der Refractionsäquivalente von Lösungsmittel und gelöster Substanz. Manche Untersuchungen hatten dies Gesetz bestätigt, andere hatten zu Zweifeln an seiner Richtigkeit Veranlassung gegeben, oder doch wenigstens gezeigt, dafs es in gewissen Fällen nur als Näherungsgesetz gültig sei. Inwieweit das letztere richtig ist, sollte in der vorliegenden Mittheilung an Hand der älteren Daten, sowie durch neue Versuchsreihen geprüft werden. Die erste Frage war: Wird das Refractionsäquivalent einer Substanz geändert, wenn sie aus dem festen Zustande in eine Lösung übergeht? Zur Beantwortung derselben wurden die Molekularrefractionen von 14 Körpern im festen Zustande und in ihrer gesättigten Lösung verglichen. Thatsächlich ist fast immer eine Aenderung der Molekularrefraction zu constatiren; diese beläuft sich jedoch nur in wenigen Fällen (*Natriumchlorid*, *Blei-*, *Silbernitrat*) auf ca. 5 bis 8 Proc., meistens ist sie sehr gering oder verschwindend. An zweiter Stelle wurde die Aenderung der Molekularrefraction bei Zusatz von Wasser zu *wasserfreien Flüssigkeiten* in Betracht gezogen. Hier verhalten sich besonders auffallend die *wasserfreien Chlor-*, *Brom-* und *Jodwasserstoffsäuren*, indem die Molekularrefraction derselben beim Auflösen derselben in Wasser ganz beträchtlich zunimmt; bei *Blau-*

[1]) Chem. Soc. J. 67, 831—868.

säure, *Salpetersäure*, *Schwefelsäure*, *Ameisen-*, *Essig-* und *Propionsäure* ist die Aenderung nur gering. — Das umfangreichste Material aus eigenen Versuchen und älteren Beobachtungen stand zur Verfügung zur Prüfung der Frage nach der *Abhängigkeit der Molekularrefraction* einer gelösten Substanz *von der Verdünnung*. Die Tabellen und die danach construirten Curventafeln zeigen nun, daſs in zahlreichen Fällen eine deutliche — wenn auch vielfach nur geringe — Abhängigkeit von der Concentration vorhanden ist, und zwar *immer* dann, wenn auch der Lösungsvorgang selbst eine Aenderung der Molekularrefraction bewirkt. Der Charakter dieser Aenderungen, die positiv oder negativ sein können, besprechen die Verfasser nun ausführlich an Hand der Diagramme für die einzelnen Körpergruppen. Hierbei ergiebt sich für die geprüften Säuren das interessante Resultat, daſs sie — geordnet nach der Gröſse der durch Verdünnung bewirkten Aenderung der Molekularrefraction — die gleiche Reihenfolge einnehmen wie bei der Ordnung nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit oder ihrer chemischen Affinität. — Die *Temperatur* übt auf den Werth der *Molekularrefraction* keinen *Einfluſs* aus. Zwischen der *Gröſse der Aenderung* der Molekularrefraction und einigen anderen Eigenschaften (*specifische Refractionsenergie*, *Verbindungsgewicht*, *Dispersion*, *magnetische Rotation*) bestehen Beziehungen, indem zwischen ihnen. sich eine gewisse, mehr oder weniger weit gehende Parallelität zeigt, die von den Verfassern im Einzelnen besprochen wird. Für die Bestimmung von Refractionsäquivalenten unter Anwendung von Salzen ist aus der vorliegenden Untersuchung die Regel zu entnehmen, daſs man am besten das feste (event. wasserhaltige) *Salz* verwendet; wenn dies nicht möglich ist, so kann man Lösungen zur Ableitung des Werthes verwenden, jedoch muſs man den Einfluſs der Concentration feststellen und, wenn solcher vorhanden ist, möglichst concentrirte Lösungen verwenden. Zum Schluſs besprechen die Verfasser noch die allgemeinen Folgerungen bezüglich der Theorie der Lösungen, die man aus dem geschilderten Verhalten der Molekularrefraction ziehen kann. *Kpl.*

Thos. Evan. Die Absorptionsspectra verdünnter Lösungen [1]). — In dem ersten Theile der vorliegenden umfangreichen Arbeit wird nach einer historischen Einleitung zunächst der Apparat beschrieben, der zur Messung der *Extinctionscoëfficienten* benutzt wurde, sodann folgt die Beobachtungsmethode und das Verfahren

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 117—161.

zur Reduction der Resultate; für die letztere war erforderlich die Kenntniſs der Durchlässigkeit des benutzten Glases für das Licht, sowie der *Lichtabsorption* im Wasser, die beide experimentell bestimmt wurden. Untersucht wurden verdünnte Lösungen von *Kupfersalzen*, von Salzen des *Dinitrophenols* (2.4.1), sowie von *Eisensalzen*. Von Kupfersalzen wurde gemessen das Sulfat, Chlorid, Nitrat, Bromid und Acetat. Das allgemeine Ergebniſs war, daſs bei den ersteren vier die Absorption sich nur wenig mit der Verdünnung ändert. Beim Acetat dagegen nimmt der Extinctionscoëfficient mit zunehmender Verdünnung stark ab, was aber nicht durch Hydrolyse, sondern durch eine stufenweise Dissociation zu erklären ist. — Die gelben Lösungen des *Kalium-* und *Ammoniumsalzes des Dinitrophenols* zeigen fast identische Absorptionserscheinungen; dagegen besitzt die farblose Lösung des freien Dinitrophenols eine sehr minimale Absorption. Es geht hieraus hervor, daſs das Dinitrophenolion stark gelb gefärbt ist, und daſs die freie Säure nur in geringem Maſse elektrolytisch gespalten ist. Ein Vergleich des aus dem Absorptionscoëfficienten ermittelten Dissociationsgrades mit dem aus der Leitfähigkeit berechneten zeigt die Identität beider. — Allgemein läſst sich sagen, daſs die von Ostwald inaugurirte *Anwendung der Dissociationstheorie auf das Studium der Absorptionserscheinungen* sich bei den Salzen des Kupfers und des Dinitrophenols durchaus bewährt hat. Der letzte Theil dieser Untersuchung beschäftigt sich mit den Eisensalzen, bei denen die Absorptionsverhältnisse deswegen besonders complicirt sind, weil die starke Hydrolyse eine beträchtliche Farbenänderung der Lösungen verursacht. Es muſs auf eine Wiedergabe dieses Theiles, die nur an Hand der Tabellen verständlich wäre, verzichtet werden. — Wegen der zahlreichen die Physik betreffenden Einzelheiten und der in Tabellen zusammengestellten Messungsreihen sei auf das Original verwiesen. *Kpl.*

G. Magnanini. Das Absorptionsspectrum einiger Chromosulfocyanide[1]). — Es wurde die Färbung verschiedener Lösungen durch Untersuchung des Absorptionsvermögens analysirt und es ergab sich dabei, daſs dieselbe nicht in einfacher Weise mit der Concentration veränderlich ist, indem die Wirkung der gefärbten Ionen und der gefärbten Moleküle sich superponiren. *R.*

G. Magnanini. Hypothese von der Färbung der Ionen[2]). — Bei früheren Untersuchungen über Absorptionsspectra von Chrom-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 373—379. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 60—63.

salzen hatte der Verfasser keinen Einflufs der Dissociation feststellen können, woraus geschlossen worden war, dafs die Ostwald'schen Untersuchungen keinen Beweis für die Färbung der Ionen liefern. Neuerdings hat er nunmehr Versuche mit *Dimethylviolursäure*, *Isonitrosodiketohydrinden* und *Dichlorchinondimalonsäureäther* angestellt, die ihn zu der Ueberzeugung brachten, dafs sich in gewissen Fällen die Hypothese von der Färbung der Ionen gut zur Erklärung der Beobachtungen verwerthen läfst. *Kpl.*

Carey Lea. Ueber Beziehungen zwischen den Färbungen der Atome, Ionen und Moleküle [1]). — Die Färbung der Ionen steht in einer gewissen Beziehung zum Atomgewicht der Elemente. Carey Lea stellt folgende Tabelle zusammen:

Atomgewicht		
1 bis 47	. . . . . .	farblose Ionen
52 „ 59	. . . . . .	gefärbte „
65 „ 90	. . . . . .	farblose „
103 „ 106	. . . . . .	gefärbte „
112 „ 139	. . . . . .	farblose „
145 „ 169	. . . . . .	gefärbte „
192 „ 196	. . . . . .	gefärbte „

Die Elemente, deren Atomgewichte nicht in die angegebenen Gruppen fallen, haben gefärbte und farblose Atome, je nach ihren verschiedenen Oxydationsstufen. *R.*

Ph. A. Guye u. B. Rossi. Beitrag zur Kenntnifs der Dissociation der optisch-activen Salze in Lösung [2]). — Oudemans hatte gezeigt, dafs die verschiedenen Salze einer optisch-activen Säure in Lösung die gleiche specifische Drehung zeigen, während man bei der freien Säure einen abweichenden Werth für diese Gröfse erhält. Dies Verhalten war von Ostwald dadurch erklärt worden, dafs er annahm, die verschiedenen Salze seien in Lösung in annähernd gleichem Grade elektrolytisch gespalten und die beobachtete Drehung werde im Wesentlichen durch das *Säureion* hervorgerufen, während bei der sehr wenig gespaltenen freien Säure die optische Drehung dieser Substanz selbst zur Beobachtung käme. — Um diese vielfach geprüfte Theorie nochmals zu verificiren, wählten die Verfasser die durch einfache Constitution und Fehlen der — oft störenden — Hydroxylgruppen ausgezeichnete *Valeriansäure*. Diese zeigte im reinen Zustande eine specifische Drehung $[\alpha]_D = + 13{,}64$, in wässeriger Lösung (2,46 g Säure in 100 ccm Löung) war $[\alpha]_D = + 17{,}3$; die Ab-

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 49, 357—374. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 464—469.

weichung ist wahrscheinlich durch Polymerisation der reinen Säure zu erklären. Nach dem Neutralisiren der wässerigen Valeriansäure mit äquivalenten Mengen von Lithium-, Natrium-, Kalium- und Rubidiumcarbonat wurden die *specifischen Drehungen* der Lösungen (berechnet auf den Gehalt an Säure) gefunden zu $+8,5^0$, $+8,8^0$, $+8,9^0$, $+10,1^0$, was die Ostwald'sche Auffassung bestätigt. Diese trifft auch insofern zu, als Verminderung der Concentration der Säure und Steigerung der Temperatur, welche beide eine Vergröſserung des Dissociationsgrades bewirken, zu einer Erniedrigung der specifischen Drehung, also Annäherung an den für das Ion gültigen Werth führen. Desgleichen stimmt das Verhalten der Valeriansäuresalze mit organischen Basen zu der Theorie; diese Salze sind in Wasser im Wesentlichen nur hydrolytisch gespalten und zwar um so mehr, je schwächer die Base ist. Für die *Valerate von Anilin*, *Pyridin*, *Diäthylamin* wurden nun die specifischen Drehungen 12,04 — 11,26 — 8,77 gefunden; es nähert sich also der Werth des Valerates von Anilin (der schwächsten Base) am meisten dem Werthe von $[\alpha]_D = +17,3$ der wässerigen Lösung der Valeriansäure. Zum Schluſs bestimmte der Verfasser noch das Drehungsvermögen der *Valerate* von *Diäthylamin*, *Pyridin*, *Anilin*, *Dimethylanilin*, *Chinolin* und *Phenylhydrazin* in alkoholischer Lösung, wobei sich ergab, daſs sie — mit Ausnahme des Diäthylaminsalzes — die gleiche Drehung zeigten wie in wässeriger Lösung. Aus der Gleichheit der Drehungswerthe aller dieser Salze in alkoholischer Lösung schlieſst der Verfasser, daſs sie hier — wieder mit der obigen Ausnahme — fast vollständig dissociirt sind. Auch die Drehung der freien Säure in Alkohol zeigt den für die Salze gefundenen Werth. *Kpl.*

E. Rimbach. Dissociation und optische Drehung activer Salzlösungen [1]. — Es ist nachgewiesen, daſs die optische Drehung eines Elektrolyten mit activem Ion in sehr verdünnter wässeriger Lösung allein abhängig ist von der Drehung dieses Ions, und daſs die Drehungsänderung in den verschiedenen Lösungen fortschreitet proportional dem Anwachsen des elektrolytischen Dissociationsgrades. Rimbach unternahm es, die Versuche auch auf gröſsere Concentrationen der Salzlösungen auszudehnen und den „optischen Dissociationsgrad" mit dem aus der Leitfähigkeit berechneten zu vergleichen. Kennt man nämlich das specifische Drehungsvermögen des gelösten Salzes einerseits für unendliche Verdünnung, $[\alpha]_\infty$, andererseits für unendlich groſse Concentration, d. h. für

[1] Zeitschr. physik. Chem. **16**, 671—676.

das Salz im amorphen festen Zustande, $[\alpha]_0$, so findet sich, wenn man voraussetzt, dafs im letzteren Falle keine, im ersteren alle Moleküle in ihre Ionen gespalten sind, der Procentgehalt n der in einer beliebigen die Drehung $[\alpha]$ zeigenden Lösung vorhandenen dissociirten Moleküle, also der „optische Dissociationsgrad“ aus der einfachen Beziehung $n = 100 \cdot \frac{[\alpha] - [\alpha]_0}{[\alpha]_\infty - [\alpha]_0}$. Die einzige Schwierigkeit liegt in der Feststellung der beiden Grenzwerthe, man mufs sich hier durch Extrapolirung zu helfen suchen, die für unendlich grofse Concentration um so eher erlaubt ist, je concentrirter man die Lösungen herstellen kann, d. h. je leichter löslich das betreffende Salz ist. Von diesem Gesichtspunkte aus sehr geeignet ist das Rubidiumtartrat, das sich in 0,5 Thln. Wasser schon löst. Es ergaben sich nun folgende bei Messung mit Na-Licht gewonnene optische und aus Leitfähigkeitsbestimmungen nach der Formel $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ berechnete Dissociationswerthe für Lösungen, die 1 g-Mol. in v Litern enthielten:

v	Leitfähigkeit α	Drehungsvermögen α
0,436	39,4	69,9
0,677	46,9	79,9
1,480	56,0	89,4
2,987	62,4	95,0
10	72,9	98,2

Die Tabelle zeigt, dafs die optischen Dissociationswerthe die anderen ganz bedeutend übersteigen. Stellt man indessen die beiden Reihen für α als Functionen des Salzgehaltes der Lösungen graphisch dar, so erhält man zwei Curven, deren Anstieg einander annähernd parallel erfolgt. Es ergiebt sich also hieraus, dafs auch in Lösungen von beträchtlicher Concentration die relative Aenderung der Drehung fortschreitet proportional der Aenderung der elektrolytischen Dissociation. Man wird den ganzen Vorgang der Drehungsänderung in wässerigen Lösungen activer Elektrolyte wohl so auffassen müssen, dafs bei ganz concentrirten Lösungen sich zunächst ein specifischer Einflufs des Lösungsmittels geltend macht, analog demjenigen, der erfahrungsgemäfs stets auch bei Nichtelektrolyten auftritt. Bei weiterer Verdünnung tritt dann

allmählich der Einfluſs der elektrolytischen Dissociation hinzu, die bei unendlicher Verdünnung die Drehung ihrem Grenzwerthe zuführt, der reinen Drehung des activen Ions. Der optische Dissociationsgrad muſs dann begreiflicher Weise gröſser ausfallen als der aus den Leitfähigkeiten berechnete. Es fand sich übrigens, daſs bei Messungen mit anderen Lichtarten, die mittelst der Landolt-schen Strahlenfilter leicht hergestellt werden konnten, die optischen Dissociationsgrade nahezu die gleichen blieben. Die Rotationsdispersion scheint also constant und nicht vom Dissociationsgrade des activen Salzes abhängig zu sein. *R.*

Launcelot N. Andrews und Carl Ende. Eine Studie der physikalischen Eigenschaften von Chlorlithiumlösungen in Amylalkohol[1]. — Bei dem Studium der Lösungen von Salzen in nicht wässerigen Lösungsmitteln, das — wie der Verfasser ausführt — auch viel zur Kenntniſs wässeriger Lösungen beitragen kann, sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen: 1. Gilt das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz auch für wasserfreie Lösungen? 2. In welcher Weise ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von der Natur des Lösungsmittels abhängig? 3. Ist der relativ hohe Widerstand der wasserfreien Lösungen der Salze und Säuren mehr der gröſseren inneren Reibung oder dem geringeren Grad der elektrolytischen Dissociation zuzuschreiben? 4. Weisen die allgemeinen physikalischen Eigenschaften auf Association oder auf Dissociation oder auf Beides hin? — Für den Speciallfall der Lösung von Chlorlithium in Amylalkohol wurde ein Theil dieser Fragen durch eine Reihe von Bestimmungen beantwortet, deren Resultate in der umstehenden Tabelle zusammengestellt sind. — Der benutzte Amylalkohol zeigte folgende Constanten: *Dichte* $D\frac{21,6^0}{4^0}$ = 0,80949, $D\frac{26,4^0}{4^0}$ = 0,80571; *Brechungsexponent* (18,3°, *D*-Linie) = 1,40767; *specifische Zähigkeit* (bei 21,1°, Wasser = 1) = 3,50; *Widerstand* (25°) = 4,524 × 10^7 Ohm pro Cubikmillimeter, *Drehungsvermögen* = — 1,95°. — Zu dieser Tabelle, deren Ziffern zum Theil durch Curven dargestellt sind, ist noch Folgendes zu bemerken: Zu 1: v ist die Anzahl Liter, in denen 1 Mol. (42.38 g) LiCl gelöst ist. Zu 2 und 3: Die Leitfähigkeit wurde in der allgemein üblichen Weise nach Kohlrausch-Ostwald bestimmt; aus drei Werthen derselben wurde durch Extrapolation der Werth für μ_∞ berechnet, der wieder zur Ableitung der Dissociationsconstante k benutzt wurde.

[1] Zeischr. physik. Chem. 17, 136—144.

Physikalische Eigenschaften der Chlorlithiumlösungen in Amylalkohol.

1. Verdünnung v	2. Molekulare Leitfähigkeit bei 25° μ	3. k	4. Relative Zähigkeit bei 20° (Amylalkohol = 100)	5. Dichte $d^{21,6°}_{4°}$	6. Brechungsvermögen $N_D = \frac{n-1}{d}$	R_D
0,537	—	—	1314	—	—	—
0,775	0,14	0,00114	—	0,84655	0,49217	14,83
0,88	0,21	0,00228	614	0,84318	0,49348	14,95
1,00	0,28	0,00363	525	0,83922	0,49439	14,89
1,50	0,46	0,00680	329	0,82976	0,49690	14,92
2	0,51	0,00634	241	0,82438	0,49824	15,08
4	0,58	0,00417	155,6	0,81561	0,50043	16,12
8	0,61	0,00232	123,6	0,81147	0,50126	16,48
16	0,69	0,00152	114,4	0,80951	0,50176	18,24
32	0,81	0,00108	105,6	0,80813	0,50212	24,32
64	1,03	0,00092	102,8	0,80769	0,50238	39,04
128	1,34	0,00085	—	0,80726	0,50225	46
256	1,73	0,00080	—	0,80704	0,50234	92
512	2,22	0,00078	—	0,80700	0,50227	107
1024	2,87	0,00087	—	0,80706	0,50225	225
2048	3,50	0,00097	—	0,80699	0,50199	—
4096	4,04	0,00111	—	0,80706	0,50190	—
∞	[4,79]	[0,001]	100,00	0,80699	0,50200	—

Letztere ist einigermafsen constant für gröfsere Verdünnungen als $\frac{m}{16}$. Das rapide Ansteigen derselben bei stärkeren Concentrationen läfst auf eine Association der gelösten Molekeln schliefsen; diese Vermuthung wurde bestätigt durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode, die bei einer Verdünnung $v = 0,88$ zu einem Molekulargewicht von 71,5 (berechnet 42,38) führten. Zu 4: Die relative Zähigkeit wurde nach der Ostwald'schen Methode gemessen; auffallend war, dafs bei concentrirteren Lösungen mit der Zeit eine beständige Verminderung der Zähigkeit stattfand. Zu 5 und 6: Das mit dem Pulfrich'schen „Refractometer für Chemiker" bestimmte Brechungsvermögen der Lösungen zeigte bei $v = 64$ ein Maximum; R_D ist die „äquivalente Brechung", berechnet nach der Landolt'schen Mischungsformel. Der für concentrirte Lösungen abgeleitete Werth $R_D = 14,9$ ist in guter

Uebereinstimmung mit dem aus den Gladstone'schen Zahlen für Chlor (10,7) und Lithium (3,8) zu berechnenden Werthe 14,5. Das starke Ansteigen der R_D-Werthe bei gröfserer Verdünnung kann nicht allein den Versuchsfehlern zugeschrieben werden. *Kpl.*

Osmotischer Druck. Siedepunktserhöhung. Gefrierpunktserniedrigung.

J. J. van Laar. Ueber die genauen *Formeln* für den *osmotischen Druck*, für die *Aenderungen der Löslichkeit*, *für Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen* und für die *Lösungs- und Verdünnungswärmen* bei in Lösung dissociirten Körpern [1]). — Eine auszugsweise Wiedergabe der ausführlichen Rechnungen und mathematischen Ableitungen des Verfassers ist nicht wohl möglich. Es mufs deswegen genügen, die behandelten Probleme, für die theoretisch die genauen Formeln abgeleitet werden, kurz aufzuzählen. 1. Die *Aenderungen* des *Dissociationsgrades* bei Lösungen zweier binärer Elektrolyte, welche ein gemeinschaftliches Ion besitzen. 2. Die Aenderungen des Dissociationsgrades bei Lösungen von vier binären Elektrolyten, von welchen je zwei ein gemeinschaftliches Ion besitzen. 3. *Löslichkeitserniedrigung* durch Zusatz einer zweiten Substanz mit gemeinschaftlichem Ion. 4. *Löslichkeitserhöhung* durch Zusatz einer zweiten Substanz mit nicht gemeinschaftlichem Ion. 5. *Dampfdruck* bei Gegenwart flüchtiger, gelöster Körper. 6. *Siedepunktsänderung* bei Lösungen flüchtiger Stoffe. 7. *Theilungsverhältnisse* bei Lösung in zwei verschiedenen Lösungsmitteln. 8. *Elektrolytische Dissociation* in nicht einheitlichen Lösungsmitteln (Alkohol und Wasser). 9. Der Einflufs der *Association der Moleküle* eines einheitlichen Lösungsmittels auf die in der ersten Abhandlung gefundenen Beziehungen. *Kpl.*

W. Nernst. Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn J. J. van Laar [2]). — Der Verfasser verwahrt sich gegen die Behauptung van Laar's, falsch integrirt zu haben. *Kpl.*

E. Molinari. *Natur* und *Ursache* des *osmotischen Druckes* [3]). — Nach einer ziemlich ausführlichen Uebersicht über die herrschenden Anschauungen von der Natur und Ursache des osmotischen Druckes versucht der Verfasser eine anschauliche Vorstellung von dem Wesen dieses Phänomens durch das folgende

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 245—282. — [2]) Daselbst, S. 663—664. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, 1, 190—205; Ref.: Ber. 28, 372.

Analogon bei Gasen zu geben. Denkt man sich zwei Gase *A* und *B* durch eine nur für *B* durchlässige Wand getrennt, so werden Moleküle von *B* in den Raum von *A* eintreten. Sie werden aber durch die Moleküle von *A* zu einem erheblichen Theile verhindert, wieder auszutreten, es werden also vom Raume *A* aus nicht so viele Theilchen *B* gegen die Wand stofsen, wie vom Raume *B* aus. In Folge dessen dringen immer mehr Molekeln *B* in *A* ein und der Druck in letzterem Gase wächst daher bald so an, dafs sich zwischen den Molekeln von *B* an beiden Seiten der Wand ein Gleichgewicht herstellt. — Durchaus analoge Verhältnisse treten auf, wenn eine Lösung im Osmometer in reines Lösungsmittel gebracht wird. Das Lösungsmittel tritt in die Lösung ein, wird durch das Gelöste gewissermafsen „festgehalten“, und erst wenn in der Lösung eine hinreichende Drucksteigerung stattgefunden hat, stellt sich Gleichgewicht her. Diese Vorstellung soll zwischen den Anschauungen van't Hoff's und L. Meyer's eine Vermittelung bilden. *Kpl.*

J. Traube. Ueber die *Ursachen des osmotischen Druckes* und der *Ionisation (elektrolytischen Dissociation)* [1]. — Aus den Beziehungen des *Molekularvolumens der homogenen Stoffe* zu ihrem *molekularen Lösungsvolumen* war früher vom Verfasser der Satz abgeleitet worden: „Jedes Grammäquivalent eines beliebigen Ions übt auf das Lösungsmittel bei gleicher Temperatur eine gleich starke Anziehung aus.“ Er ergiebt sich auch aus dem Vergleich der molekularen Lösungsvolumina der (wenig dissociirten) schwachen Säuren und ihrer (stark dissociirten) Natriumsalze, bei denen die Differenz der molekularen Lösungsvolumina (H—Na) im Mittel 12,2 ccm beträgt. — Entsprechend einer von Nernst und Drude ausgesprochenen Auffassung nimmt der Verfasser jetzt — im Gegensatz zu seiner früheren Anschauung — an, dafs die Summe der Volumina der Ionen gleich ist dem Volumen des nicht dissociirten Moleküls; im Uebrigen aber bekämpft er die Hypothese von Nernst und Drude, welche annehmen, dafs die beim Lösen von Elektrolyten in Wasser eintretende Contraction zurückzuführen sei auf die „*Elektrostriction*“. Er vertritt vielmehr die Ansicht, dafs diese Contraction nicht *Folge* der elektrischen Ladungen, sondern vielmehr *Ursache* derselben sei, indem beim Lösungsvorgang Raumenergie in elektrische Energie übergeht. — Der osmotische Druck wird verursacht durch die Anziehungswirkung des gelösten Körpers auf das Lösungsmittel; in diesem Falle aber

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 8, 323—337.

sind in dem oben angeführten Satze die Keime der Gesetze für den osmotischen Druck enthalten. Ferner wäre *dann* aber daraus zu folgern, dafs auch jedes Molekül eines nicht ionisirten Stoffes auf das Wasser eine der Contraction von 12,2 ccm entsprechende Anziehung ausüben mufste, was der Nernst-Drude'schen Anschauung direct widerspricht, da hier elektrische Ladungen überhaupt nicht vorhanden sind. Bei der rechnerischen Prüfung dieser Folgerung an einer gröfseren Anzahl nicht dissociirender organischer Verbindungen zeigte sich nun, dafs die Werthe $V_m - v_m$ (Molekularvolumen — molekulares Lösungsvolumen = Contraction des Wassers) sehr verschieden grofs sind; sie variiren von 1,4 bis 11,9. Berücksichtigt man aber, dafs eine gröfsere Anzahl der aufgezählten Flüssigkeiten associirt ist — die *Associationsfactoren* sind beigefügt — und dafs ferner die Association eine Volumenverkleinerung bewirkt, so wird doch wahrscheinlich, dafs in der That jedes Grammmolekül eines nicht dissociirten Stoffes beim Lösen in Wasser eine Contraction von ca. 12 ccm bewirkt, da diese Zahl für die nicht associirten Stoffe fast erreicht wird. Zum Schlufs macht der Verfasser noch aufmerksam auf die Analogie, die zwischen den oben ausgesprochenen Contractionsgesetzen und dem Faraday'schen Gesetze besteht: das eine Mal rufen gleiche Aequivalente verschiedener Ionen die gleiche Volumenverminderung hervor, das andere Mal erfordern sie zu ihrer Abscheidung die gleiche Elektricitätsmenge. *Kpl.*

F. M. Raoult. Ueber die osmotischen Erscheinungen, die sich zeigen, wenn Aether und Methylalkohol durch verschiedene Diaphragmen getrennt werden[1]). — Eine cylindrische, allseitig geschlossene Bronzezelle, die durch ein parallel den Endflächen eingelassenes Diaphragma in zwei gleiche Theile getheilt war, deren jeder ein senkrechtes radial gestelltes Manometerrohr trug, wurde mit *Methylalkohol* und *Aether* derart beschickt, dafs in der einen Abtheilung *eines* dieser Medien, in der anderen das zweite *allein* oder in Mischung mit dem ersten sich befand. Bestand das Diaphragma aus Schweinsblase, so fand *Osmose* in dem Sinne statt, als ob die letztere *nur* für Methylalkohol durchlässig wäre; dabei stand die Geschwindigkeit des Ueberganges im umgekehrten Verhältnifs zu der ihm vorher beigemischten Menge des Aethers. Bei Anwendung eines Kautschukblattes als Diaphragma dagegen diffundirte der Aether zum Methylalkohol und zwar gleichfalls um so schneller, je weniger von dem letzteren ihm vor der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 737—739; Compt. rend. 121, 187.

Osmose zugesetzt war. Kautschuk ist also für Methylalkohol undurchlässig. Der Verfasser schliefst: 1. dafs die Osmose zwischen zwei bestimmten Flüssigkeiten nicht allein verschieden stark sein kann, sondern dafs sie auch je nach der Natur des Diaphragmas die Richtung wechseln kann; 2. dafs die osmotische Bewegung der Körper durch das Diaphragma vollständig unabhängig sein kann von ihrem Molekulargewicht und von ihrer Eigenschaft als gelöste Körper oder als Lösungsmittel. *Kpl.*

E. Overton. Ueber die *osmotischen Eigenschaften der lebenden Pflanzen- und Thierzelle*[1]. — Nach einer längeren Einleitung über den Stand der Kenntnisse von den osmotischen Eigenschaften der Zelle geht der Verfasser zur Schilderung seiner eigenen Versuche über diesen Gegenstand über, die sich hauptsächlich auf die Frage beziehen, ob das Protoplasma auch für in Wasser gelöste Substanzen durchlässig ist. Es ergab sich nun, dafs eine grofse Anzahl Substanzen überhaupt nicht Plasmolyse verursachen, weil sie das lebende Plasma ebenso schnell durchdringen, wie das Wasser selbst, in dem sie gelöst sind. Zu diesen Körpern gehören die in Wasser löslichen Paraffin*alkohole*, *Allylalkohol*, *Aethyläther*, *Aethylacetat*, verschiedene *Urethane*, *Sulfonal*, *Aldehyde*, *Chloralhydrat*, *Aceton*, *Methylal*, *Furfurol* u. s. w.; ferner von aromatischen Verbindungen: *Anilin*, *Phenol*, *Resorcin*, *Orcin*, *Phloroglucin* und *Antipyrin*. Etwas langsamer als bei den genannten Körpern erfolgt die Osmose bei *Glykol*, *Acetamid*, *Erythrit*, *Harnstoff* und *Glycerin*. Bei allen diesen Körpern handelt es sich fast ausschliefslich um Flüssigkeiten, welche dann überhaupt — sofern sie in Wasser hinreichend leicht löslich sind — das Vermögen der Diosmose ganz allgemein besitzen. Sehr bemerkenswerth ist es, dafs sich unter den aufgezählten Substanzen eine grofse Reihe solcher befindet, die starke physiologische und arzneiliche Wirksamkeit zeigen, wie beispielsweise Anästhetica, Hypnotica, Narcotica und Antipyretica. Das geschilderte Verhalten gilt sowohl für thierische als auch für pflanzliche Zellen der verschiedensten Art. Bezüglich der Ausführungen physiologischer Natur mufs auf das Original verwiesen werden. *Kpl.*

Scheurlen. Die Bedeutung des *Molekularzustandes der wassergelösten Desinfectionsmittel* für ihren Wirkungswerth[2]. — Es ist eine bekannte Thatsache, dafs der Wirkungswerth von

---

[1]) Vierteljahresschr. d. naturf. Ges. in Zürich 40, 159—201; Ref.: Chemikerzeit. 19, Rep. 258. — [2]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 37, 74—86.

Desinfectionsmitteln um so gröfser ist, je gröfser die Concentration und je höher die Temperatur, so dafs eine 3proc. Carbollösung, z. B. bei 40 bis 45°, dasselbe leistet, wie eine 6proc. bei gewöhnlicher Temperatur. Hieraus ist zu schliefsen, dafs das Phenolmolekül in ersterer bei 40° in demselben Zustande vorhanden ist wie in der letzteren. Dieser Molekularzustand soll näher erforscht werden. — Der Verfasser giebt zunächst an, dafs die physikalisch-chemischen Untersuchungen durchweg zu der Erkenntnifs geführt haben, dafs die meisten Salze in wässeriger Lösung als Hydrate vorhanden seien. Er beschreibt sodann einige Versuche über die bekannte Farbenänderung von Kobaltchloridlösungen von Roth in Blau, die sowohl beim Erwärmen als auch bei Zusatz von Kochsalz und Calciumchlorid auftritt. Aus diesen Versuchen wird gefolgert, dafs die Salze in verdünnter, wässeriger Lösung gebundenes Hydratwasser enthalten, welches sie beim Erwärmen und beim Zusatz starker, Wasser anziehender Substanzen, sowie in concentrirten Lösungen verlieren. Wenn das Gleiche für die Desinfectionsmittel zutrifft, so mufs es möglich sein, durch geeignete Behandlung, z. B. durch wasserentziehende Salze, das Molekül in verdünnter Lösung in denselben Zustand überzuführen, den es in concentrirter Lösung besitzt, d. h. in einen Zustand, in dem es sehr wenig Hydratwasser enthält. Die Versuche des Verfassers, die zur Prüfung der entwickelten Theorie dienen sollen, wurden nun derart ausgeführt, dafs er verschiedene Lösungen von Desinfectionsmitteln (*Carbol*, *o-*, *m-*, *p-Kresol*, *Brenzkatechin*, *Resorcin*, *Tannin* u. s. w.) mit bestimmten Mengen von Kochsalz versetzte und nun ihren Desinfectionswerth gegenüber verschiedenen Bacterien prüfte. Das Ergebnifs an einem hochvirulenten Staphylococcus pyrogenes war, dafs 1proc. Lösungen der oben genannten Desinfectionsmittel in fünf Minuten allein keine Wirkung zeigten, dafs sie dagegen nach Kochsalzzusatz innerhalb einer halben Minute alle Keime vernichtet hatten, ebenso wie concentrirte Lösungen. Gleich günstige Ergebnisse wurden an Milzbrandsporen erzielt, die bei Kochsalzzusatz zu den verdünnten Phenolen innerhalb dreier Tage vernichtet waren, ohne diesen aber gar nicht afficirt wurden. — Gefolgert wird aus diesen Versuchen, dafs in der That durch Kochsalzzusatz zu den verdünnten Phenollösungen das Phenol anhydrisirt, d. h. in den gleichen Zustand übergeführt wird, den es in concentrirter Lösung besitzt; hieraus ergiebt sich dann natürlich die Erklärung für die Verstärkung der Desinfectionskraft durch Kochsalzzusatz. *Kpl.*

H. Köppe. Eine neue Methode zur *Bestimmung isosmotischer*

Concentrationen[1]). — Bei der Prüfung eines von Hedin unter dem Namen *Hämatokrit* beschriebenen Apparates zur Bestimmung des *Volumens der rothen Blutkörperchen* zeigte sich, dafs dasselbe abhängig ist von der Concentration der dem Blut beigemischten Salzlösung; hierdurch wurde der Verfasser zu einem näheren Studium des *Zusammenhanges zwischen osmotischem Druck und Blutkörperchenvolumen* geführt. Der von ihm benutzte modificirte Hedin'sche Apparat bestand aus einer graduirten Pipette aus Thermometerrohr mit trichterförmiger Erweiterung, die oben und unten durch federnd angeprefste Metallplatten verschlossen werden konnte. Sie wurde durch eine Spritze mit dem Gemisch von Blut und Salzlösung gefüllt und sodann centrifugirt. Die Blutkörperchen setzten sich dann ab, und aus der dem Verhältnifs der abgelesenen Blutkörperchensäule zu der aufgesaugten Blutsäule ergab sich, wie viel Raumprocente des Blutes die Blutkörperchen einnehmen. — Die Versuche sind nur vergleichbar, wenn sie mit *demselben* Blute bei gleicher Dauer und Intensität des Centrifugirens ausgeführt werden. Es mufsten deswegen für jeden Versuch Vergleichslösungen in die Centrifuge gebracht werden. Unter diesen Umständen werden *bei gleicher Mischflüssigkeit* (Kaliumbichromatlösung) übereinstimmende Zahlen für das Volumen der Blutkörperchen erhalten. Das Gleiche ergab sich für Lösungen von *Magnesiumsulfat*, *Ferrocyankalium* und *Kaliumbromid*. Je concentrirter die Lösungen sind, um so geringer ist das Volumen der damit centrifugirten Blutkörperchen. Da das letztere vom osmotischen Druck abhängen soll, so müssen Lösungen, die zu gleichem Blutkörperchenvolumen führen, gleichen osmotischen Druck besitzen. Dies wurde an einer gröfseren Reihe von Salzen derart geprüft, dafs das Blut gleichzeitig einerseits mit einer $2^1/_2$ proc. *Kaliumbichromat*lösung und andererseits mit zwei verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes centrifugirt wurde und dafs dann die Concentrationsgrenzen der letzteren immer mehr verengt wurden, bis bei der zu prüfenden Salzlösung und der Vergleichslösung das gleiche Blutkörperchenvolumen erzielt wurde. Die Prüfung erstreckte sich auf die folgenden Salze, bei denen der Gehalt der isosmotischen Lösungen in Gramm Substanz in 100 g Lösung hinzugefügt ist: Kaliumbichromat (2,5), **Kaliumoxalat* (1,79), **Natriumoxalat* (1,34), *$Na_2SO_4 . 10H_2O$ (3,22), *Na_2SO_4 (2,68), *Ferrocyankalium* (4,45), K_2SO_4 (1,9), $Ba(NO_3)_2$ (3,15), $Sr(NO_3)_2$ (2,65), KNO_3 (1,42),

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 261—288.

NaBr (1,3), *Natriumphosphat* (2,0), *KCl* (1,1), *KBr* (1,75), *$(NH_4)_2SO_4$* (2,0), *$KClO_3$* (1,87), *$NaNO_3$* (1,3), *NaCl* (0,9), *$Al_2(SO_4)_3$* (13,3), *Magnesiumsulfat* (5,5), *Rohrzucker* (7,79). Ein Vergleich dieser Zahlen mit den von de Vries und auf andere Weise von Hamburger ermittelten isosmotischen Concentrationen zeigt, dafs sie fast alle gerade 1,5 mal so grofs sind als die letzteren, was daran liegt, dafs die von de Vries benutzten Lösungen im Liter 0,1 Moleküle, die hier verwendeten aber 0,15 Moleküle enthielten (mit Ausnahme der durch Sterne bezeichneten und der letzten drei). Weitere Versuche zeigten, dafs für diese auch bei allen de Vries'schen Concentrationen ein *gleiches* Blutkörperchenvolumen erzielt wurde, und dasselbe ergab sich für Concentrationen von 0,2 und 0,3 g-Mol. im Liter: *es sind also diese äquimolekularen Lösungen auch isosmotisch.* Ebenso sind äquimolekulare Lösungen der mit einem Stern bezeichneten Salze isosmotisch. Ferner zeigte sich, dafs alle Lösungen der letzteren Gruppe, welche $^2/_3\,a$ g-Mol. im Liter enthalten, isosmotisch sind mit den Lösungen der ersteren Gruppe, die *a* g-Mol. enthalten, woraus sich ergiebt, dafs bei jenen $^2/_3$ g-Mol. ebenso viel Theilchen in der Lösung bilden, wie bei diesen 1 g-Mol. Unter diesen Umständen gilt der Satz: *Isosmotische Lösungen sind äquimolekular.* Auf Grund dieses Satzes berechnete der Verfasser für eine Reihe von Lösungen die *Dissociationscoëfficienten*, die mit den von Raoult nach anderen Methoden ermittelten leidlich übereinstimmen. Er ermittelte dann experimentell weiterhin für eine gröfsere Anzahl von Concentrationen die Dissociationscoëfficienten von KNO_3, $MgSO_4 . 7H_2O$, KCl, $K_4FeCy_6 + 3H_2O$, NaCl, K_2SO_4, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, K_2CO_3, $KHCO_3$, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$, indem er die mit verschieden concentrirten Zuckerlösungen isosmotischen Lösungen aufsuchte und auf diese den oben citirten Satz anwandte, unter der Annahme, dafs Zucker keinerlei Dissociation erleidet. Allgemein ergab sich, dafs mit Zunahme der Verdünnung die Dissociation zunimmt. Hieraus liefs sich denn auch eine Erklärung ableiten für die Ergebnisse, die bei Anwendung der Blutkörperchenmethode auf Gemische von isosmotischen Lösungen erhalten waren. Es hatte sich nämlich gezeigt, dafs bei gleichzeitiger Anwendung zweier isosmotischer Lösungen der osmotische Druck oftmals gröfser, d. h. das Blutkörperchenvolumen kleiner ist, als bei Benutzung *einer* Lösung. Dies wird verständlich durch die Annahme, dafs bei der Mischung *jede* Lösung verdünnt und im Ganzen also die Molekelzahl vergröfsert wird. Diese Auffassung involvirt die *Gültigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes*

auch für Lösungen, indem in Lösungsgemischen jedes Salz so wirkt, als ob es allein in dem Gesammtvolumen vorhanden wäre. — Für die Anwendung der beschriebenen Methode zur Ermittelung isosmotischer Lösungen ist noch zu bemerken, dafs durch das die Blutkörperchen umgebende Plasma eine Verdünnung der benutzten Lösung bewirkt wird, die event. zu berücksichtigen ist. — Zum Schlufs giebt der Verf. einige Regeln für die zweckmäfsigste Benutzung des Hämatokrits. *Kpl.*

S. G. Hedin. Ueber die Bestimmung isosmotischer Concentrationen durch Centrifugiren von Blutmischungen [1]. — Der Verfasser theilt mit, dafs er sich bereits seit längerer Zeit mit denselben Fragen beschäftigt, über welche Köppe (vgl. das vorstehende Referat) vor kurzer Zeit berichtet hat. Seine Methode weicht von der Köppe'schen insofern ab, als er *Thierblut* mit einem gleichen Volumen der Salzlösung zuerst mischt und dann erst centrifugirt. In den allgemeinen Hauptergebnissen stimmen seine Resultate mit den Köppe'schen durchaus überein; dagegen finden sich in den Zahlenwerthen Abweichungen. In einer Tabelle stellt er die von ihm gefundenen „relativen molekularen osmotischen Spannungen" (molekulare osmotische Spannung des Rohrzuckers = 1) mit den Köppe'schen Zahlen, sowie mit den von de Vries (Plasmolyse), Hamburger (Blutkörperchenmethode) Raoult, Arrhenius (Gefrierpunktsmethode), van't Hoff, Reicher, Kohlrausch und Gregory (Leitfähigkeitsmethode) gefundenen Werthen zusammen; es ergiebt sich aus dieser Tabelle, dafs Köppe's Zahlen mit den Bestimmungen von de Vries und Hamburger besser übereinstimmen als die des Verfassers, während dessen Werthe wiederum mit den anderen Werthen gröfsere Uebereinstimmung zeigen. — Ueber die *Brauchbarkeit der Hämatokritmethode* bemerkt der Verfasser, dafs sie nur verwendbar sei, wenn die untersuchten Lösungen nicht auf die Blutkörperchen chemisch einwirken; sie versagt also bei Ammonsalzen, bei Säuren und Basen, wahrscheinlich auch bei Alkalicarbonaten. *Kpl.*

H. Köppe. Bemerkungen zu Hedin's Abhandlung: „Ueber die Bestimmung isosmotischer Concentrationen durch Centrifugiren von Blutmischungen [2]." — Zu den Ausführungen Hedin's (vgl. das vorstehende Referat) bemerkt der Verfasser, dafs die von ihm erhaltenen Resultate nur in den Zahlenwerthen von denen Hedin's abweichen, dafs Letzterer aber nicht die von ihm gefundene Gültigkeit des Henry-Dalton'schen Gesetzes für

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 17, 164—170. — [2] Daselbst, S. 552—553.

Lösungen erkannt habe und somit nicht im Stande war, die daraus sich ergebende Beeinflussung der Hämatokritmethode richtig zu verwerthen. *Kpl.*

W. R. Orndorff und F. K. Cameron. Ein neuer Apparat für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode [1]). — Der beschriebene Apparat besteht aus einem zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit dienenden cylindrischen Glasgefäfs von 30 cm Länge und 4 cm Durchmesser, das am unteren Ende zu einem kleinen Kolben erweitert ist. In dieses ist mit einem Stopfen ein Thermometer und ein Condensator (Kühler oder Rohr) eingesetzt. Im Kolben sind ca. 30 bis 40 g aufgerollte Platinschnitzel (oder Granaten). Das Gefäfs wird mehrfach umwickelt mit einem 4 cm breiten Streifen feiner Kupfergaze; dieser wird in die Stativklammer eingeklemmt, so dafs er — wegen der Wärmeleitung und Strahlung — als guter Condensator wirkt. Der Kolben ist von einem cylindrischen Asbestmantel umschlossen. Das Thermometer wird durch einen elektrischen Hammer dauernd geklopft. — Es mufs durch passende Flammenregulirung für recht rasches Sieden gesorgt werden. Zum Nachweis der Brauchbarkeit der Methode wurde eine gröfsere Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt und zwar mit den folgenden Lösungsmitteln: Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Pyridin, Aethylenbromid, Anisol, Phenetol, Naphtalin, von denen die molekularen Siedepunktserhöhungen angegeben sind. Die Resultate sind in Tabellen und Curventafeln zusammengestellt [2]). *Kpl.*

H. B. Hite. Neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedemethode [3]). — Eine Hauptfehlerquelle bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ist die Aenderung des Luftdruckes; der Verfasser hat nun versucht, einen Apparat zu construiren, bei dem durch Anwendung zweier Siedegefäfse mit je einer Thermosäule als Temperaturinstrument diese Fehlerquelle eliminirt würde; doch ist er nicht zu befriedigenden Ergebnissen gekommen. Er hat dann weiterhin versucht, den gewöhnlichen Apparat mit Thermometer durch verschiedene Hülfsmittel zu verbessern, indem er einen elektrischen Heizdraht einführte, die Blasen in der Flüssigkeit umrührte, die Berührungsfläche zwischen Dampf und Lösung vergröfserte oder Kugeln von feiner Platingaze und andere Siedeerleichterer in die Flüssigkeit

---

[1a]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 637—642; [b]) Amer. Chem. J. 17, 517. — [2]) Tabellen und Curven finden sich nur in der Publication b. — [3]) Amer. Chem. J. 17, 507—517.

brachte. Doch hatten alle diese Kunstgriffe nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen gelangte er zu einem gut functionirenden Siedeapparate, als dafür gesorgt wurde, dafs die im unteren Theile des Siedegefäfses entstehenden Dampfblasen dicht am Thermometer vorbeigeführt wurden. Bei der schliefslich adoptirten Form des Apparates ist auf das eigentliche cylindrische Siedegefäfs eine Kappe aufgeschliffen, die den Kühler trägt und mit einer Oeffnung zur Aufnahme des Thermometers versehen ist. An diese Oeffnung schliefst sich nach unten ein weites Glasrohr an, das das Thermometer concentrisch umgiebt und oberhalb der Flüssigkeit eine seitliche Oeffnung zum Durchtritt des Dampfes hat. Das Rohr reicht bis unter das Thermometer in die Flüssigkeit hinunter. Durch einige seitliche Löcher kann die Flüssigkeit innerhalb und aufserhalb desselben communiciren. In dies — unten etwas erweiterte — Rohr ist nun etwa 2 cm vom unteren Ende entfernt eine Kappe eingeschliffen, die dem unteren Theile der Thermometerkugel etwa concentrisch ist. Durch die Kappe und den darunter befindlichen Theil des Glasrohres wird nun ein Raum gebildet, in dem sich die am Boden des Siedegefäfses (der mit Platingazekugeln bedeckt ist) entwickelnden Dampfblasen sammeln. Durch einige Kerben im Schliffe der Kappe entweicht dann der Dampf nach oben und passirt so dicht an der Thermometerkugel vorbei, so dafs in deren Nähe keine Ueberhitzung stattfinden kann. Das Siedegefäfs steht auf einem von einem weiten Glasrohr getragenen Drahtnetz, unter welches eine kleine Flamme zum Heizen gestellt wird. Für Wasser und hochsiedende organische Solventien ist der Apparat nicht zu verwenden. — Eine Reihe von Versuchen mit Alkohol, Aether und Benzol als Lösungsmittel zeigen die Brauchbarkeit des beschriebenen Apparates. ***Kpl.***

E. Beckmann, G. Fuchs und V. Gernhardt. Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen. III. Bestimmung von Constanten zur Siedepunktsmethode [1]). — Für die Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode ist die Kenntnifs der *molekularen Siedepunktserhöhung* k des zu benutzenden Lösungsmittels erforderlich, die man erlangt durch einen Siedeversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht. Hierbei können nun Irrthümer vorkommen, wenn die letztere Substanz in dem gewählten Lösungsmittel nicht in Einzelmoleküle zerfällt. Deswegen ist es wichtig, dafs man eine Controle der gefundenen k-Werthe in der Formel

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 473—513.

$$k = \frac{0{,}0198\ T^2}{w} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

besitzt, in der T die *Siedetemperatur*, w die *latente Verdampfungswärme* bedeutet. Umgekehrt läfst sich die letztere durch den Werth von k bestimmen und controliren. Sie läfst sich aber auch unabhängig hiervon bestimmen nach der *Clausius'schen Formel*

$$w = \frac{dp}{dT} \cdot T(V - V_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

in der $\frac{dp}{dT}$ die Aenderung des Druckes nach der Temperatur, $V - V_1$ die Volumenänderung beim Verdampfen bedeutet. Da V_1 gegen V zu vernachlässigen ist, so läfst sich unter Anwendung der Gasgesetze schreiben

$$w = \frac{1{,}98\ T^2\ \frac{dp}{dT}}{M\,.\,p},$$

welchen Werth man in (1) zur Bestimmung von k einsetzen kann. — Ferner ist nach der *Trouton'schen Regel* $w\,.\,M = T\,.\,const$, und da *const* nach Schiff annähernd $= 20{,}6$ ist, so ergiebt sich aus (1) $k = \frac{0{,}0198\ T^2}{T\,.\,const} \cdot M = 0{,}00096\ T\,.\,M$, was zur schätzungsweisen Berechnung von k dienen kann. Man ist also durch diese Beziehungen in die Lage versetzt, die k-Werthe nach drei verschiedenen Methoden (Siedemethode, Bestimmung von $\frac{dp}{dT}$, Trouton'sche Regel) festzustellen, so dafs man sich von den etwaigen Abweichungen (bei der ersten Methode), die durch die chemische Natur des gelösten Körpers oder des Lösungsmittels bedingt werden, in genügender Weise unabhängig machen kann. — Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war nun nachzuweisen, ob die auf diesen verschiedenen Wegen gewonnenen Constanten Uebereinstimmung zeigen, so dafs ihre Verwendung zu chemischen Zwecken ausreichend gesichert erscheint. Dies ist in der That allgemein der Fall. Anormal hohe Werthe geben allerdings Stoffe, die Hydroxyl oder labilen Wasserstoff enthalten in *Kohlenwasserstoffen* oder deren *Substitutionsproducten*, die nicht dem Wassertypus angehören. — In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen k- und w-Werthe gegeben, die anormalen Werthe sind jedoch fortgelassen. Die beigefügten Buchstaben beziehen sich auf die Beobachter:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Substanz	Temperatur der Verdampf. ° C.	Molek. Siedep.-Erhöhung aus 1. Siedeversuchen	2. Druckänderungen	3. Trouton-Schiff'schen Regel	Durchschnittswerthe d. molek. Siedepunktserhöhung aus Siedeversuchen mit und ohne Substanz	Latente Verdampfungswärme aus 1. Siedeversuchen	2. Druckänderungen	3. früheren Beobachtungen
I. Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsproducte, welche nicht dem Wassertypus H.O.H angehören.								
Benzol	79	25,89 B. 27,27 F.	25,27 F.	26,36	26,1	94,76 B. 91,17 F.	94,63 F.	93,45 bei 80,35° Schiff 92,91 „ 80,10° Wirtz
Cymol	173	53,37 F.	56,94 F.	57,29	55,2	74,53 F.	69,82 F.	66,30 „ 175°
Schwefelkohlenstoff	50	23,22 B.	23,71 F.	23,57	23,5	88,96 B.	88,01 F.	105,68 „ 46,6° Person 86,67 „ 46,2° Andrews 83,81 „ 46,1° Wirtz 84,82 „ 46,2° Regnault
Chloroform	61	35,57 B.	36,24 F.	38,12	35,9	62,10 B.	61,15 F.	58,49 „ 60,9° Wirtz 61,0 „ 61,2° Regnault
Methyljodid	41,3	42,98 F. 40,85 G.	43,08 F.	42,85	42,3	45,87 F. 48,33 G.	45,87 F.	46,07 „ 42,2° Andrews
Aethyljodid	72,2	55,65 F. 50,09 G.	49,15 F.	51,70	51,6	42,82 F. 47,33 G.	48,49 F.	46,87 „ 71,3° „
Aethylbromid	37,7	25,30 F. 33,00 G.	25,34 F.	32,42	27,9	60,62 F. 58,33 G.	60,50 F.	61,65 Berthelot 60,37 bei 38,2° Wirtz
Nitroäthan	114	26,04 F.	24,94 F.	27,68	25,5	115,30 F.	120,12 F.	—
Propionitril	95	24,24 F.	20,99 F.	19,43	22,6	112,05 F.	135,16 F.	—
Aethylenbromid	130	63,2 B. 65,14 F. 63,53 G.	66,08 F.	72,74	64,5	50,9 B. 49,86 F. 51,00 G.	49,16 F.	43,78 Berthelot
Aethylenchlorid	82,3	31,20 F. 31,17 G.	30,44 F.	33,77	30,9	77,28 F. 81,00 G.	79,22 F.	—
Aethylidenchlorid	57	31,56 F. 32,31 G.	30,12 F.	31,63	31,3	69,02 F. 67,33 G.	72,30 F.	67,02 Berthelot u. Ogier

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	Tempe-ratur der Ver-dampf. °C.	Molek. Siedep.-Erhöhung aus			Durchschnitts-werthe d. molek. Siedepunkts-erhöhung aus Siedeversuchen mit und ohne Substanz	Latente Verdampfungswärme aus		
Substanz		1. Siede-ver-suchen	2. Druck-ände-rungen	3. Trouton-Schiff'-schen Regel		1. Siede-ver-suchen	2. Druck-ände-rungen	3. früheren Beobachtungen
II. Wasser und Alkohole.								
Wasser	100	5,02 B.	5,13 F.	6,45	5,1	548,8 B.	536,8 F.	535,9 bei 100° Andrews 532,0 „ 100° Schall 536,4 „ 100° Regnault
Aethylalkohol .	77,7	11,41 B.	12,09 F.	15,49	11,7	213,4 B.	208,96 F.	214,9 „ 78,3° „ 208,92 Favre u. Silbermann 202,40 bei 77,9° Andrews 206,40 „ 78° Schall 205,07 „ 78,1° Wirtz 201,42 Louguinine
N-Propyl-alkohol .	94,8	16,97 F. 14,68 G.	15,92	21,19	15,9	159,42 F. 171,33 G.	169,92 F.	164,07 „
Isobutylalkohol	104,6	17,98 F. 20,78 G.	21,50 F.	26,82	20,1	158,60 F. 139,00 G.	132,68 F.	136,16 „
Isoamylalkohol	131,5	25,75 F.	25,78 F.	34,17	25,8	127,08 F.	126,95 F.	121,37 Favre u. Silbermann 120,00 bei 131° Schall 118,15 Louguinine
Amylenhydrat .	102	22,55 F.	26,57 F.	31,68	24,6	124,71 F.	105,46 F.	110,37 „
III. Aether und Ester.								
Aether	33,6	21,33 B.	21,85 F.	21,78	21,6	87,3 B.	86,05 F.	88,39 bei 34,5° Wirtz 84,50 „ 34,83° Ramsay u. Young 90,11 „ 34,97° Regnault
Methylal . . .	41,0	22,08 F. 20,02 G.	21,25 F.	22,90	21,1	89,32 F. 98,50 G.	92,79 F.	89,87 „ 42° Berthelot u. Ogier

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Substanz	Temperatur der Verdampf. °C.	Molek. Siedep.-Erhöhung aus 1. Siedeversuchen	2. Druckänderungen	3. Trouton-Schiff'schen Regel	Durchschnittswerthe d. molek. Siedepunktserhöhung aus Siedeversuchen mit und ohne Substanz	Latente Verdampfungswärme aus 1. Siedeversuchen	2. Druckänderungen	3. früheren Beobachtungen
Methylformiat	32,3	15,05 F.	16,49 F.	17,59	15,8	123,85 F.	113,05 F.	117,1 bei 32,9° Andrews 115,2 Berthelot u. Ogier
Aethylformiat .	53,8	21,06 F. 22,49 G.	20,80 F.	23,53	21,2	101,43 F. 94,50 G.	102,68 F.	105,3 bei 54,3° Andrews 100,4 Berthelot u. Ogier 92,15 bei 53,5° Schiff
Methylacetat .	56,5	20,58 F. 20,59 G.	20,71 F.	23,72	20,6	105,56 F. 104,80	104,82 F.	110,20 „ 55° Andrews 93,95 „ 57,3° Schiff
Aethylacetat .	75,5	25,57 B. 27,87 F. 27,92 G.	25,83 F.	29,44	26,8	94,04 B. 87,10 F. 87,00 G.	94,02 F.	105,80 Favre u. Silbermann 92,68 bei 74,6° Andrews 83,07 „ 77° Schiff 84,28 „ 73,1° Wirtz
Isoamylacetat .	142	48,30 G.	—	51,79	48,3	71,33 G.	—	—
IV. Aldehyde und Ketone.								
Paraldehyd . .	122	—	41,82 F.	50,05	41,8	—	74,62 F.	—
Aceton . .	56	17,2 B.	16,94 F.	18,32	17,1	124,6 B.	127,79 F.	125,28 bei 56,6° Wirtz 155,21 „ 56,6° „ 129,7 „ 56,3° Regnault
Methylpropylketon . .	102	31,38 F.	29,18 F.	30,96	30,3	89,62 F.	96,38 F.	—
V. Einige Körper, welche oberhalb 200° sieden.								
Campher . . .	204	60,9	56,11 F.	69,60	58,5	74,0 BS.	80,08 F.	—
Menthon . .	206	61,8	63,22 F.	70,81	62,5	73,5 BS.	72,59 F.	—
Menthol . .	212	61,5	69,01 F.	72,63	65,2	75.7 BS.	68,16 F.	—
Glycerin . . .	204	—	—	—	—	—	158,40 F.	—

Die hier angegebenen Zahlen sind Mittelwerthe einer grofsen Reihe von Bestimmungen, die mit den verschiedenartigsten Substanzen organischer Natur nach der Siedemethode ausgeführt wurden (Columne 3 und 7). Die Columnen 4 und 8 beziehen sich auf die Bestimmungen des Siedepunktes von reinem Lösungsmittel und von Lösungen *unter vermindertem Druck* (Clausius'sche Formel). Der hierfür benutzte Apparat wird beschrieben. *Kpl.*

Ad. Vandenberghe. Modification des Beckmann'schen Apparates [1]). a) *Siederohr und Rückflufskühler.* — Verfasser führt das Thermometer mit einem Schliff in den Apparat ein, wodurch die Anwendung von Korkstopfen vermieden wird. Auch der Kühler ist nicht nach dem Beckmann'schen Vorschlag angeschmolzen, sondern eingeschliffen. Der Apparat ohne Thermometer und Kühler kann durch eingeschliffene Stöpsel verschlossen und direct auf die Waage gebracht werden. Der Kühlertubus bildet mit dem senkrechten einen Winkel von 30°, so dafs die Substanz direct in die Flüssigkeit fällt, ohne das Thermometer zu berühren. Dadurch, dafs bei dieser Anordnung die Tropfen des condensirten Lösungsmittels nicht direct in die siedende Flüssigkeit fallen können, ist eine viel gröfsere Constanz der Temperatur möglich. b) *Wägerohr für die im Beckmann'schen Apparat zu bestimmende Substanz.* Da bei einseitig geschlossenen Wägeröhrchen sich innerhalb dieser eine concentrirte Lösung bildet, die sich nur langsam mit der übrigen Flüssigkeit mischt, hat Verfasser ein neues Wägeröhrchen hergestellt, welches an einem Ende eine ca. 1 mm weite Oeffnung mit Einschnürung besitzt, welche die feste Substanz zurückhält, aber der Flüssigkeit ungehinderten Durchgang gestattet. Das Röhrchen ist an beiden Enden durch eingeschliffene Stöpsel verschliefsbar, die vor dem Versuch entfernt werden. *B.*

John Waddell. Versuche über die Dampfdrucke von verschieden concentrirten Salzlösungen, speciell von Lithium- und Calciumnitrat [2]). — In einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden konnte, wurden drei Gefäfse gebracht, von denen zwei je ein Salz, das dritte Wasser oder Alkohol enthielt. Bestimmt wurde nun, in welchem Verhältnifs sich das Lösungsmittel auf die beiden Salze vertheilte. Es kamen zur Untersuchung die Salzpaare Calciumnitrat-Lithiumnitrat, bei Gegenwart von Wasser und Alkohol, ferner die verschiedenen Combinationen zu je zwei Componenten, die sich aus *Lithiumnitrat* — *Calciumnitrat* — *Strontium-*

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 878. — [2]) Chem. News 72, 201—203.

nitrat — *Baryumnitrat* bilden lassen, sowie die Salze *Kaliumbromid* — *Kaliumchlorid* — *Kaliumjodid.* Aus den auf je 1 Mol. Salz aufgenommenen Wassermengen, die in den meisten Fällen unabhängig von dem Verhältnifs der angewandten Substanzen in einem bestimmten Verhältnifs stehen, lassen sich gewisse Schlüsse über den Dissociationsgrad der Salze in concentrirten Lösungen ziehen, die beim Lithium- und Calciumnitrat noch durch Messung des elektrischen Leitvermögens bestätigt wurden. *Kpl.*

C. E. Linebarger. Ueber die Dampfspannungen von Gemischen von flüchtigen Flüssigkeiten [1]). — Verfasser bespricht eingehend die bisher über die Dampfdrucke von binären, zusammen flüchtigen Flüssigkeitsgemischen veröffentlichten Untersuchungen theoretischer und experimenteller Natur (Regnault, Konowalow, Kahlbaum, Planck und Nernst). In vielen Versuchsreihen sind die Verhältnisse durch partielle Association einer oder beider Componenten complicirt (Konowalow und Kahlbaum). Die von Planck abgeleiteten Formeln beziehen sich nur auf sehr verdünnte Lösungen. Nernst hat auf Grund von empirischen Gesetzen den vollständigen Verlauf aller vier möglichen Dampfdruckcurven charakterisirt (glatter Verlauf vom Dampfdruck der einen Componente bis zu dem der anderen; Durchgang durch ein Maximum; durch ein Minimum; durch ein Maximum und ein Minimum). Die Gestalt der Curve hängt von der Löslichkeit der Flüssigkeiten in einander ab. Verfasser arbeitet nur mit nicht associirenden, vollkommen mit einander mischbaren Flüssigkeiten (Ausnahme Essigsäure, deren Associationsgrad bekannt ist). Er prefst mit kleinem Ueberdruck ein genau gemessenes Volumen trockener Luft durch ein seiner Zusammensetzung nach genau bekanntes Gemisch, das sich in einer Art Mohr'schen Kaliapparat befindet, und bestimmt quantitativ die Menge der einen Componente im Dampf; der Gesammtverlust wird durch Wägung bestimmt, so dafs die Concentration jedes Stoffes in Dampf und in der Flüssigkeit bekannt ist. In jedem Gemisch ist die eine Componente eine Säure oder enthält Brom, Chlor oder Schwefel; die Analyse wird durch Absorption und Titration oder durch Ueberleiten des Dampfes über glühenden Kalk und quantitative Analyse bewerkstelligt. Die Versuchsfehler werden eingehend discutirt, die Versuchsanordnung ganz genau beschrieben. Der Druckregulator, das Mefsgefäfs, die Trockenröhren, das Gefäfs mit der Mischung stehen in einem 40 Liter Wasser enthaltenden

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 615—652, 690—718.

Thermostaten, so dafs bei dem langsamen Strömen Constanz der Temperatur sicher ist. Die Endformeln der Rechnung sind sehr einfach. 40 bis 80 g Mischung werden angewendet, die Luft sättigt sich schon in den ersten Kugeln des Kaliapparates, so dafs eine Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches nicht merkbar ist; die verdampfte Menge ist nur etwa 2 g, die Verluste bei der Absorption sind äufserst gering. Die gröfste Fehlerquelle ist die Annahme, dafs die Flüssigkeitsdämpfe bei der starken Verdünnung durch die Luft den Gasgesetzen gehorchen. Vorversuche mit nur einer Substanz ergeben eine gute Uebereinstimmung mit den Werthen von Regnault und Young, soweit die Spannkraft der Dämpfe klein (< 100 mm) ist; bei gröfseren Tensionen kommen Fehler bis 3 Proc. vor; bei den Gemischen schätzt der Verfasser die Unsicherheit auf $\leqq 1$ Proc. Die Substanzen (Benzol, Toluol, Monochlor- und Monobrombenzol, Nitrobenzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Essigsäure) werden sorgfältigst gereinigt, die Zusammensetzung der Gemische in vielen Fällen durch Wägung und Analyse controlirt. Verfasser arbeitet nur bei einer Temperatur 34,8°; doch geht aus Versuchen von Regnault, Raoult u. A. hervor, dafs die Gestalt der Curven in ziemlich weiten Temperaturgrenzen ganz dieselbe bleibt.

Toluol und Chloroform bei 34,8°.

Mol. Chloroform		Tension des Chloroforms in Millimeter Hg	Tension des Toluols in Millimeter Hg
in der Flüssigkeit	im Dampf		
100	100	289,2	—
28,74	65,29	64,7	34,4
60,43	89,20	160,9	19,5
—	—	—	46,8

Benzol und Kohlenstofftetrachlorid bei 34,8°.

Mol. Benzol		Tension des Benzols in Millimeter Hg	Tension des Kohlenstofftetrachlorids in Millim. Hg
in der Flüssigkeit	im Dampf		
100	100	145,4	—
92,79	90,34	135,4	14,5
81,32	79,46	125,5	32,5
72,00	64,29	105,0	60,0
49,81	44,97	75,6	91,3
36,12	34,73	54,5	103,1
22,11	16,99	31,8	117,6
—	—	—	169,4

Benzol und Monochlorbenzol bei 34,8°.

Mol. Benzol		Tension des Benzols in Millimeter Hg	Tension des Monochlorbenzols in Millimeter Hg
in der Flüssigkeit	im Dampf		
100	100	145,4	—
84,82	98,67	124,6	1,7
71,92	93,89	101,3	6,6
34,94	81,63	51,3	12,3
20,79	64,85	27,9	19,1
—	—	—	20,3

Vorstehende drei Tabellen geben drei typische Fälle, in denen die Curve: Zusammensetzung des Dampfes in Molekularprocenten als Ordinate und Zusammensetzung der Flüssigkeit als Abscisse concav, fast geradlinig und convex ist. Die Krümmung der Curve wächst mit der Differenz der Dampfdrucke der Componenten. Der Gesammtdruck liegt immer zwischen den Dampfdrucken der beiden Componenten; und der Partialdruck einer Substanz ist stets kleiner als ihr Dampfdruck in reinem Zustand. In den Gemischen Benzol- resp. Toluol-Monochlor- resp. Monobrombenzol, die aus ähnlichen Substanzen zusammengesetzt sind, ist die Curve: Dampfdruck-Zusammensetzung der Flüssigkeit fast eine gerade Linie; die Substanzen gehorchen also der „Mischungsregel“. In den Gemischen Benzol- resp. Toluol-Chloroform sind die Dampfdrucke kleiner, als sich nach der Mischungsregel berechnet; die Abweichungen werden durch das Chloroform verursacht; die Partialdrucke des Toluols und Benzols gehorchen der Mischungsregel. Bei Zusatz von Kohlenstofftetrachlorid zu den beiden Flüssigkeiten ist die Curve eine Gerade, bis der Zusatz 80 Proc. beträgt; dann hat sie drei Wendepunkte; auch hier giebt die Partialdruckcurve für den Tetrachlorkohlenstoff die complicirte Gestalt der Gesammtdruckcurve getreulich wieder; die Kohlenwasserstoffe sind auch hier normal. Das Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff mit dem fast gar nicht flüchtigen Nitrobenzol weist eine stets positive Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Dampfdruck auf, die bei einem Gemisch von gleichen Molekeln beider Substanzen ein Maximum ist; ähnliches Verhalten zeigen die von Raoult untersuchten Gemische von Aether mit wenig flüchtigen Substanzen. Verfasser bestimmt eine Reihe von Mischungswärmen mit dem Eiscalorimeter und nach der Mischungsmethode; ist das Verhältnifs der Dampfdrucke von der Temperatur unabhängig, so mufs die Mischungswärme Null sein. Das ist der Fall für Benzol- (Toluol-)

Monochlorbenzol- (Monobrombenzol-) Gemische, deren Dampfdruckverhältnisse die einfachsten waren; andere Gemische zeigen erhebliche (positive oder negative) Wärmetönungen beim Mischen.

Verfasser untersucht Benzol-Essigsäure-Gemische bei 20 und 35° und Toluol-Essigsäure-Gemische bei 35°. Das Molekulargewicht des Essigsäuredampfes wird zu 110 und 104 angenommen. Die Partialdruckcurve für Essigsäure ist stets eine Gerade; in entsprechenden Benzol- und Toluollösungen sind die Partialdrucke der Säure dieselben. Ihre Constitution ist also in beiden Lösungsmitteln dieselbe. Da die Partialdrucke des Benzols und Toluols ihrer Concentration proportional sind, läſst sich das Molekulargewicht der Essigsäure in jeder Concentration und durch eine kleine Extrapolation auch im reinen, flüssigen Zustand berechnen. Die Methode ist allgemein gültig und leicht auszuführen:

Proc. Essigsäure in der Flüssigkeit	Partialdruck des Benzols		Partialdruck der Essigsäure		Molekularconcentration in Procenten		Molekulargewicht der Essigsäure	
	bei 20°	bei 35°	bei 20°	bei 35°	bei 20°	bei 35°	bei 20°	bei 35°
10	71,4	138,4	1,2	2,8	5,1	5,2	161	158
20	67,5	130,9	2,3	5,6	10,5	10,6	166	164
30	63,1	122,2	3,5	8,2	16,2	16,6	172	167
40	58,2	112,6	4,8	11,1	22,6	23,1	177	173
50	53,2	102,4	6,0	13,6	29,6	30,0	186	182
60	47,1	90,7	7,2	16,2	37,2	37,7	198	193
70	40,1	76,7	8,4	19,1	46,7	47,2	208	203
80	31,1	59,1	9,6	21,7	58,7	59,3	218	213
90	18,5	35,1	10,7	24,2	75,2	75,6	231	227
100	—	—	11,7	26,5	100,0	100,0	244	240

Proc. Essigsäure in der Flüssigkeit	Partialdruck des Toluols bei 35°	Partialdruck der Essigsäure bei 35°	Molekularconcentration der Essigsäure bei 35°	Molekulargewicht der Essigsäure bei 35°
10	44,5	2,8	6,1	159
20	41,6	5,6	12,4	163
30	38,6	8,2	19,0	168
40	35,0	11,1	26,5	170
50	31,9	13,6	32,8	188
60	27,8	16,2	41,3	196
70	23,1	19,1	51,2	204
80	18,4	21,7	61,1	213
90	11,1	24,2	78,4	228
100	—	26,5	100,0	240

Ramsay fand [1]) zwischen 16 und 46° das Molekulargewicht 217. Dafs Verfasser bei 20° einen höheren Werth findet als bei 35°, steht mit der Theorie in Einklang. *W. A. R.*

R. A. Lehfeldt. Ueber die Eigenschaften eines Gemisches zweier Flüssigkeiten [2]). — Verfasser leitet thermodynamisch den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung eines binären Flüssigkeitsgemisches und seines Dampfes und des Dampfdruckes ab. Beide Dämpfe mögen den Gasgesetzen gehorchen und nicht auf einander einwirken, bei den Flüssigkeiten wird die Möglichkeit einer gegenseitigen Einwirkung berücksichtigt. Seien A und B die beiden Molekulargewichte, Π_A und Π_B die Dampfdrucke der Constituenten, p_A und p_B die Partialdrucke, p der Gesammtdruck, q das Verhältnifs der beiden Körper in der Flüssigkeit, t im Dampf, s das Verhältnifs der Molekülzahlen im Dampf, k und r seien Constanten, dann ist

$$\left(\frac{Bq}{Bq+A}-\frac{s}{s-1}\right)\frac{1}{s}\frac{\partial s}{\partial q}+\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial q}=0.$$

Die Gleichung ist nicht allgemein integrabel, die Kenntnifs von p genügt nicht zur Berechnung von s. Die Annahme von F. D. Brown [1879] [3]), dafs t und q in einem einfachen multiplen Verhältnifs stehen, trifft nur ganz angenähert zu. Ist $t = kq^r$, so gilt

$$\frac{B^r q^r \Pi_A + A^r \Pi_B}{(Bq+A)^r} = p \qquad k = \left(\frac{B}{A}\right)^{r-1}\frac{\Pi_A}{\Pi_B}.$$

Für $r = 0$ ist $\Pi_A + \Pi_B = p$; das ist der Fall, wenn A und B sich nicht mischen. Ist $r \gtrless 1$ und positiv, so hat p ein Maximum ($r < 1$) oder ein Minimum ($r > 1$), nie beides zugleich; ist r nahe $= 1$, so ist das Maximum oder Minimum sehr undeutlich. Beim Maximum und Minimum haben Dampf und Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung. Konowalow hat gezeigt, dafs das der Fall ist, wenn p einen stationären Werth hat. Verfasser discutirt die Beobachtungen von Wüllner (Alkohol und Aether), Regnault (Schwefelkohlenstoff und Aether) und F. D. Brown (Schwefelkohlenstoff und Benzol). Die beobachteten und berechneten Werthe von p resp. t stimmen meist befriedigend überein. r ist dabei als von der Temperatur unabhängig angenommen. Verfasser selbst untersucht Gemische aus Benzol und Methyl- bezw. Aethylacetat. Die Flüssigkeit vor und nach dem Destilliren und drei kleine Proben des Destillats werden mit dem Pulfrich'schen

---

[1]) JB. f. 1893, S. 38. — [2]) Phil. Mag. [5] 40, 397—412. — [3]) JB. f. 1879, S. 62.

Totalreflectometer untersucht. Der Brechungscoëfficient der Gemische setzt sich nicht rein additiv aus den Werthen der Componenten zusammen, eine parabolische Formel mufs zur Berechnung verwendet werden:

Benzol und Aethylacetat.

Proc. Benzol in der Flüssigkeit	Proc. Benzol im Destillat	Berechnet	Temperatur
12,9	13,05	13,15	50,3°
25,85	25,7	25,65	50,5
50,9	49,7	49,6	49,3
51,0	49,8	49,7	50,2
75,6	73,9	73,8	48,7
87,45	85,85	86,0	52,0

Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Destillats sind durch eine lineare Gleichung ($log\ t = q + b\ log q$) mit einander verbunden. Ein mehr als 12,9 Proc. Benzol enthaltendes Gemisch mufs einen maximalen Dampfdruck haben und unverändert destilliren. $log \frac{\Pi_A}{\Pi_B}$ berechnet sich zu 0,20; gefunden wurde 0,235 und 0,203.

Benzol und Methylacetat.

Proc. Benzol in der Flüssigkeit	Proc. Benzol im Destillat	Berechnet	Temperatur
18,5	11,8	11,5	50,0°
31,0	19,4	19,55	48,5
47,95	32,1	32,0	50,0
67,0	49,1	49,3	49,6
86,0	73,45	72,95	51,0

$log \frac{\Pi_A}{\Pi_B}$ berechnet sich zu 0,297, während 0,340 und 0,337 gefunden ist! Der Dampfdruck eines Gemisches scheint mit der Berechnung nicht sehr gut übereinzustimmen, wohl weil die Dämpfe zu stark von den Gasgesetzen abweichen. *W. A. R.*

F. Anderlini und R. Salvadori. Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fractionirten Destillation[1]. —

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 1—31.

Die Verfasser vergleichen eine grofse Reihe von Destillationsapparaten, indem sie Wein resp. verdünnten Alkohol, ein Toluol- und Xylolgemisch, ein Toluol-Xylol-Benzolgemisch und ein Anilin-Xylidingemisch fractionirt destilliren. Die Resultate werden ganz ausführlich wiedergegeben. Anderlini hat seiner Zeit[1]) einen Aufsatz angegeben, einen Serpentinenkühler, dessen Windungen unter einander und mit dem unteren weiteren Theile der Kugel durch ⊔ förmige Abflufsröhren verbunden sind. Derselbe bewährt sich sehr gut. Er ist leicht zu handhaben und trennt bei hochsiedenden Substanzen die mittleren Fractionen sehr gut. Der Hempel-sche Aufsatz ist ebenfalls wegen seiner Einfachheit empfehlenswerth, ist aber nur bei gröfseren Flüssigkeitsmengen praktisch und hält viel in den Perlen zurück. Letzteres gilt auch für die Apparate von Lebel und Henninger, die aufserdem sehr zerbrechlich sind. Der Linnemann'sche Apparat eignet sich für niedrig siedende Substanzen gut. Man hat vorgeschlagen, die Platinnetze durch in die Wand eingeschmolzene Spiralen zu ersetzen. Dann aber streicht der Dampf nicht mehr durch eine Schicht von Flüssigkeit, was für eine gute Fractionirung unbedingt erforderlich ist. Der Apparat von Glinsky zeigt in seiner besten Gestalt keinen Vortheil vor denen von Lebel und Henninger. *W. A. R.*

St. Tolloczko. Ueber eine neue Anwendung des Principes der Löslichkeitsbeeinflussung zur Molekulargewichtsbestimmung[2]). — Bei einem nur *theilweise mischbaren Flüssigkeitspaare* (Aether und Wasser) wird bekanntlich die *Löslichkeit* der einen Componente (Aether) in der anderen (Wasser) vermindert, wenn man in der ersteren einen in der letzteren nicht löslichen Fremdkörper löst. Für diese *Löslichkeitserniedrigung* gilt die folgende Formel:

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{n}{N} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (1)$$

in der L_0 die Löslichkeit des reinen Lösungsmittels ($\ddot{A}$), L dessen Löslichkeit nach Fremdkörperzusatz, n resp. N die Anzahl der Grammmoleküle des Fremdkörpers und des Lösungsmittels ($\ddot{A}$) bedeuten. Gleichung (1) läfst sich schreiben: $\frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{n}{N+n}$, und wenn man $n = \frac{g}{M}$ = Gewicht des gelösten Fremdkörpers: Molekulargewicht desselben einführt, so erhält man:

$$\frac{L_0 - L}{g} M = \frac{L_0}{N+n}.$$

[1]) Chemikerzeit. 9, 941, 1885. — [2]) Ber. 28, 804—809.

Bei verdünnten Lösungen kann man nun n gegen N vernachlässigen, so dafs

$$\frac{L_0 - L}{g} M = \frac{L_0}{N} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

wird, wo $\frac{L_0}{N}$ eine Constante wird, wenn man stets die *gleiche Menge* der als Lösungsmittel für den Fremdkörper benutzten Flüssigkeit ($\ddot{A}$) verwendet. Bereits Nernst hatte diese Löslichkeitsbeeinflussung zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet. Zu demselben Zwecke giebt der Verfasser eine neue Methode an, die darauf beruht, dafs die Löslichkeitsverminderung direct volumetrisch gemessen wird. Er verwendet Aether und Wasser. Beide Flüssigkeiten werden in ein kleines Kölbchen mit langem graduirten Hals gebracht, derart, dafs die Trennungsfläche in den Bereich der Theilung fällt. Wird nunmehr im Aether eine in Wasser unlösliche Substanz gelöst, so verschiebt sich — wegen der Verminderung der Löslichkeit des Aethers in Wasser — die Trennungsfläche, und zwar ruft ein Grammmolekül jeder Substanz stets die gleiche Verschiebung, $\frac{L_0}{N} = C$, hervor — vorausgesetzt, dafs man bei allen Versuchen mit den gleichen Mengen Wasser und den gleichen Mengen Aether operirt. Die Constante $\frac{L_0}{N}$ ist für jeden Apparat zu bestimmen, etwa durch Auflösen einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht. Die Kenntnifs derselben gestattet die Bestimmung beliebiger Molekulargewichte nach der Formel (2). Bei Aenderung der Aethermenge tritt eine umgekehrt proportionale Aenderung der Constante C ein. Wichtig ist es, bei diesen Versuchen die Temperatur constant zu halten und alkoholfreien Aether zu verwenden. — Aus der vom Verfasser ausgeführten Versuchsreihe ergiebt sich, dafs die beschriebene Methode für verdünnte Lösungen mit gutem Erfolge angewendet werden kann. *Kpl.*

A. A. Jakowkin. Zur Frage über die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln[1]. — Es wurde bei 25° die Vertheilung von Jod und Brom zwischen Wasser einerseits und Schwefelkohlenstoff, Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff andererseits bestimmt. Der Vertheilungscoëfficient nimmt mit der Verdünnung ab, und zwar deswegen, weil die organischen Lösungsmittel Doppelmolekeln (J_4) enthalten, während das Wasser nur

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 585—594.

Molekeln von der Gröfse (J_2) enthält. Aus den Vertheilungscoëfficienten der concentrirtesten Lösungen läfst sich die Löslichkeit des Jods in den vier Flüssigkeiten berechnen, die mit den beobachteten Werthen gut übereinstimmt. Auch die Dissociation der Doppelmolekeln in den organischen Lösungsmitteln ist berechenbar. *Hz.*

J. M. van Bemmelen. Der Theilungscoëfficient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe[1]. — Polemische Bemerkungen zu Ausführungen von G. C. Schmidt[2] über frühere Arbeiten des Verfassers[3]. *Hz.*

A. Ponsot. Gefrierpunktserniedrigung und relative Dampfdruckverminderung bei verdünnten Lösungen[4]. — In einer osmotischen, mit einer Lösung von der Dichte D gefüllten Zelle mit senkrechtem Steigrohr ist der osmotische Druck π gleich dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule $H.D$ vermindert um das Gewicht $H.d$ der gleich hohen Wasserdampfsäule, also

$$H = \frac{\pi}{D - d} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

Setzt man nun die Gültigkeit von van't Hoff's Gesetz

$$\pi V = i P V = i R_s T \quad \cdots\cdots \quad (2)$$

(V und R_s auf 1 g des Gelösten bezogen) voraus und benutzt man die bereits früher[5] vom Verfasser abgeleitete Formel

$$H = \frac{E l_0}{T_0}(T_0 - T) = R_s T_0 \frac{F - f}{F} \quad \cdots\cdots \quad (3)$$

so ergeben sich, wenn s die in 100 g Lösung enthaltenen Gramm Gelöstes sind, leicht folgende Beziehungen:

$$\pi = i R_s T \frac{D.s}{100}$$

$$H = i R_s T \frac{s}{100} \frac{D}{D - d}$$

$$T_0 - T = i \frac{R_s}{E} \frac{T_0 T}{l_0} \frac{1}{100} \frac{D}{D - d}$$

und beim Uebergang zur Grenze

$$T_0 - T = i \frac{R_s}{E} \frac{T_0^2}{l_0} \frac{s}{100}.$$

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 18, 331—334. — [2] JB. f. 1894, S. 98. — [3] JB. f. 1880, S. 229. — [4] Compt. rend. 120, 434. — [5] JB. f. 1894, S. 51.

Ist nun M_s das Molekulargewicht des Gelösten, n die in 100 g Lösung enthaltene Anzahl von Molekülen, so wird

$$T_0 - T = i \,.\, 0{,}01988 \frac{T_0^2}{l_0} n.$$

$\left(\frac{M_s \,.\, R_s}{E \,.\, 100} = 0{,}01988, \quad \begin{array}{l} E = \text{mechanisches Wärmeäquivalent,} \\ l_0 = \text{Schmelzwärme des Lösungsmittels.} \end{array}\right)$
Für die relative Dampfdruckerniedrigung ergiebt sich in ähnlicher Weise $\frac{F-f}{F} = i \frac{M_s}{100} n$, was nicht mit den Formeln von Wüllner und Raoult übereinstimmt. — Zum Schlufs macht der Verfasser einige Bemerkungen über den Gültigkeitsbereich dieser Formeln. *Kpl.*

A. Ponsot. Isotherme reversible Kreisprocesse, bei denen die Schwerkraft das Gleichgewicht herstellt [Cycles isothermes fermés réversibles et équilibrés par la pesanteur[1])]. — Der Verfasser denkt sich folgenden Apparat construirt: Zwei sehr lange Verticalröhren (A und B), die oben und unten durch Horizontalröhren verbunden sind, von denen die untere einen Hahn trägt, werden in einem unendlich grofsen Wärmereservoir dauernd auf der constanten Temperatur T (unterhalb des Tripelpunktes des Wassers) gehalten. A sei zum Theil mit überkaltetem Wasser, B zum Theil mit Eis gefüllt, im oberen Theile von A und B ist Dampf; der Hahn sei geschlossen. Dann stellt sich im oberen Theile der Röhren ein Destillationsgleichgewicht her, indem die Differenz der Dampfdrucke (F und f) ausgeglichen wird durch die Differenz der Dampfsäulen in A und B. Ebenso stellt sich in B ein Schmelzgleichgewicht her. Der Verfasser weist nun nach, dafs unter diesen Verhältnissen — wenn der Verbindungshahn geöffnet wird — auch *hydrostatisches Gleichgewicht* herrschen mufs. Ist dann h die Höhe der Eissäule und u ihr specifisches Volumen, sowie H die Differenz zwischen dem oberen Eis und Wasserniveau und u' das specifische Volumen des Wassers, so folgt hieraus, dafs

$$h \cdot \frac{1}{u} = (h - H) \frac{1}{u'} + F - f.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich nach dem Verfasser, da

$$P = h \cdot \frac{1}{u} + f,$$

ohne Weiteres

$$P\,(u - u') = R\,T\,lg_{nat} \frac{F}{f},$$

[1]) Compt. rend. 120, 993.

wenn man die kleinen Gröfsen von F und f verschwinden läfst. Denkt man sich in dem obigen Apparate durch den Hahn eine kleine Wassermenge von B nach A übertretend, so macht diese einen isothermen, reversiblen Kreisprocefs durch und kehrt schliefslich zu ihrem Ausgangspunkte zurück. Der Apparat verkörpert also gewissermafsen einen solchen Procefs. *Kpl.*

Percy Benedict Lewis. Eine neue Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Lösungen[1]). — Zur Aufnahme der Lösung, deren Gefrierpunkt zu bestimmen ist, dient ein möglichst cylindrisches Gefäfs von ca. 1600 ccm Inhalt, das — mit guter Wärmeisolation am Boden — in ein Zinkgefäfs mit ca. 80 mm gröfserem Durchmesser hineingestellt wird; dieses befindet sich wieder in der Kältemischung, die noch durch einen Luftmantel geschützt wird. Das innere Gefäfs mufs von einem Luftmantel — nicht von Flüssigkeit — umgeben sein. In ihm befindet sich ein aus durchlöcherten Porcellanplatten zusammengesetzter Rührer, sowie zwei Thermometer — in $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}{}^0$ getheilt —, die durch einen dem Zinkgefäfs aufgesetzten Kork gehalten werden. Bei einer Zimmertemperatur von 12 bis 18° mufs die Kühlmischung auf — 1,8 bis — 2° gehalten werden, bei 24° jedoch auf — 2,1 bis — 2,2°. Die *Thermometer* müssen, während der Unterbrechungen der Messungen, dauernd bei 0° gehalten werden. Trotz der Einwände von Kohlrausch und Dieterici zieht der Verfasser die Anwendung eines in $^1/_{1000}{}^0$ getheilten Thermometers den gröberen Instrumenten vor, da sich zeigte, dafs der beim Steigen des Fadens sich erhöhende Druck im Innern keine Erweiterung des Gefäfses bewirkte, wenn die Drucksteigerung nur kurze Zeit anhielt; bei längerer Dauer traten allerdings „Nachwirkungen“ ein. Aeufsere Druckänderungen riefen relativ erhebliche Verschiebungen des Nullpunktes hervor; deshalb arbeitet man am zweckmäfsigsten an Tagen, wo der Barometerstand sich wenig ändert. Es darf sich um die Thermometerkugel kein Eismantel ansetzen. Während der Einstellung des Thermometers ist stetes sanftes Klopfen erforderlich. Zur Ausführung des Versuches wird das innere Gefäfs mit 1250 ccm Wasser von 0° beschickt, und nach sorgfältigem Unterkühlen auf — 1,2° in das Zinkgefäfs eingesetzt. Hierauf wird der ganze Apparat montirt und das Gefrieren durch Impfen eingeleitet; unter stetem Rühren der Flüssigkeit und Klopfen des Thermometers

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1—16. (Mitgetheilt von M. Wildermann.) Vgl. JB. f. 1894, S. 60.

beobachtet man dessen Anstieg und liest das Maximum des Standes ab; das Thermometer bleibt bei richtiger Behandlung des Apparates 8 bis 10 Minuten constant. Nach der Bestimmung des Wassergefrierpunktes wird ein bestimmter Theil des Wassers durch Lösung von bekanntem Gehalt ersetzt und eine neue Bestimmung beginnt. Die Abweichungen der Einzelbeobachtungen betragen bei einem $^1/_{1000}{}^0$-Thermometer 0,0001 bis 0,0003°. Aufser der Correctur für etwaige Aenderung des Atmosphärendruckes ist noch eine Correction für die Concentrationsänderung der Lösung wegen der sich abscheidenden Eismenge anzubringen, deren Berechnung angegeben wird. Erprobt wurde die Methode an verdünnten Chlorkaliumlösungen mit 0,009711 bis 0,076064 Molen im Liter. Bezüglich der näheren Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. *Kpl.*

Harry C. Jones. Ueber die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten[1]. — Im ersten Theile der vorliegenden Mittheilung unterwirft der Verfasser die Arbeit von Nernst und Abegg[2] über den gleichen Gegenstand einer eingehenden Kritik und zwar hält er die von diesen Autoren verwendete Methode für ungenau und ferner vertritt er die Ansicht, dafs das benutzte Correctionsglied, das bis zu 22 Proc. des gefundenen Werthes beträgt, die Zuverlässigkeit der Resultate nicht erhöhen könne. Aus diesen Gründen hält er die von Nernst und Abegg gezogenen Folgerungen, dafs die Gefrierpunkterniedrigung von Nichtelektrolyten in Wasser mit dem theoretischen Werthe $\left(\text{berechnet aus } t = 0{,}02\,\frac{T^2}{W}\right)$ übereinstimmen, für unrichtig. Dagegen sei die von diesen Autoren ausgehende Anregung über die Bedeutung der Temperatur des Kühlbades für die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung bemerkenswerth und diese soll hier experimentell geprüft werden. Es wurde zuerst mit Kältemischungen von —5° und —4°, sodann mit solchen gearbeitet, deren Temperatur nur 0,3 bis 0,4° unterhalb des Gefrierpunktes der zu untersuchenden Lösung lagen. Die Rohrzuckerlösungen wurden täglich frisch bereitet; gerührt wurde so vorsichtig, dafs eine hierdurch verursachte Störung — für die Nernst und Abegg ihre Correction anbringen — nicht auftrat. *Eine* Messungsreihe wurde auch mit Aethylalkohol ausgeführt. Die Resultate der endgültigen Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 283—293; Phil. Mag. 40, 383—393. — [2]) JB. f. 1894, S. 60.

Gelöste Substanz in Liter g	Normalität der Lösung	I. Reihe	II. Reihe	I. Reihe	II. Reihe
		Gefundene Gefrierpunktserniedrigung ° C.		g-Molekularerniedrigung	
		Rohrzucker.			
3,8875	0,01136	0,0251	0,0247	2,21	2,174
7,775	0,0227	0,0475	0,0481	2,09	2,119
15,550	0,0455	0,0915	0,0919	2,01	2,02
23,325	0,0682	0,1333	0,1327	1,95	1,946
31,100	0,0909	0,1734	0,1737	1,91	1,911
		Aethylalkohol.			
1,0461	0,0227	0,0476	—	2,10	—
2,0923	0,0455	0,0911	—	2,00	—
3,1384	0,0682	0,1335	—	1,96	—
4,1845	0,0909	0,1745	—	1,92	—

Durch diese mit allen Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Versuche, die mit Raoult's Messungen übereinstimmen, hält der Verfasser es für erwiesen, dafs die Gefrierpunktsdepression von Nichtelektrolyten in verdünnter Lösung de facto gröfser ist als der theoretische Werth. Diese Abweichung setzt er in Analogie zu der von Ramsay und Baly gemessenen Vergröfserung des Temperaturausdehnungscoëfficienten sehr verdünnter Gase. *Kpl.*

W. Nernst und R. Abegg. Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen [1]. — Die Verfasser polemisiren gegen Jones (vergl. das vorstehende Referat) und vertheidigen die Richtigkeit des von ihnen angebrachten Correctionsgliedes. Auch auf die neueren Versuche von Jones sei ihre frühere Kritik anzuwenden, z. B. weil der Einflufs des Rührens nicht zahlenmäfsig in Betracht gezogen sei. *Kpl.*

A. Leduc. Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Lösungen [2]. — Da bei minimalen *Gefrierpunktserniedrigungen* (unter 0,1°) die Fehler der Temperaturmessung sehr stark ins Gewicht fallen, so dafs die Exactheit der Ergebnisse leidet, schlägt der Verfasser vor, nicht die Temperaturerniedrigung direct zu messen, sondern statt dessen die Druckerhöhung festzustellen, die erforderlich ist, um ein Eis-Wasser-Gemisch auf die Gefrierpunktstemperatur der zu bestimmenden Lösung zu bringen. Die Ausführung des Verfahrens soll derartig erfolgen, dafs die

[1] Zeitschr. physik. Chem. **18**, 658—661. — [2] Compt. rend. **120**, 436—439.

Lösung eingetaucht wird in ein Eis-Wasser-Gemisch, das man unter einen beliebigen, meſsbaren Druck setzen kann. Bei Variation des Druckes stellt man dann — durch Impfen — den Gefrierpunkt der Lösung fest und liest den dann gerade herrschenden Druck ab. Für die Auswerthung dieser Messung leitet der Verfasser zunächst die Formel

$$\delta F = \omega \cdot \frac{u'}{u - u'} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

ab, in der δF die Druckzunahme, ω den osmotischen Druck, u' resp. u das specifische Volumen des flüssigen resp. des festen Lösungsmittels bedeuten. Aus (1) ergiebt sich unter Anwendung des van 't Hoff'schen Satzes $\omega V = i R T$ die Formel

$$\delta F = \frac{i R T}{100\,(u - u')} \cdot \frac{P}{M} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

[M = Molekulargewicht der gelösten Substanz, P = Anzahl Gramme des Gelösten in 100 g Lösungsmittel.] Der Ausdruck (1) wird auch auf directem Wege abgeleitet. Experimentelle Belege für die Brauchbarkeit der Methode fehlen. *Kpl.*

A. Ponsot. Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunktes von verdünnten Kochsalzlösungen [1]. — Nach einer bereits früher [2] beschriebenen Methode hat der Verfasser die Gefrierpunktserniedrigungen von Kochsalzlösungen bestimmt und zwar bis zu einer Depression von 4°. Bis zu —1,5° wurde ein in $^1/_{2000}{}^0$ getheiltes Thermometer benutzt, von 0,5° bis 4° ein in $^1/_{600}{}^0$ getheiltes Instrument.

A °C	*B* g	*C* °C	*A* °C	*B* g	*C* °C
0,0092	0,0156	34,63	0,765	1,305	34,32
0,0123	0,0210	34,29	0,779	1,327	34,32
0,0266	0,0463	33,64	1,067	1,815	34,41
0,0307	0,0534	33,63	1,098	1,867	34,42
0,0339	0,0578	34,17	1,220	2,071	34,47
0,0353	0,0612	33,72	1,221	2,073	34,47
0,0383	0,0658	34,03	1,475	2,498	34,55
0,0465	0,0793	34,31	1,642	2,771	34,67
0,0512	0,0875	34,20	2,068	3,471	34,83
0,0583	0,0950	34,56	2,536	4,225	35,12
0,454	0,774	34,27	2,838	4,700	35,32
0,618	1,054	34,31	2,923	4,825	35,44
0,688	1,173	34,33	3,145	5,151	35,71

[1]) Compt. rend. 120, 317—319. — [2]) JB. f. 1894, S. 60.

Die vorstehenden Zahlen sind ein Auszug der angeführten Tabelle. Unter *A* sind die Gefrierpunktsdepressionen verzeichnet, die durch *B* Salz in 100 g Lösung hervorgerufen werden; *C* ist die durch 1 Mol. Salz in 100 g Lösung hervorgerufene Depression. Die gefundenen Depressionen sind durchweg niedriger als die älteren Beobachtungen von Arrhenius, Pickering, Raoult, Rüdorff, de Coppet, Jones, Loomis, Nernst und Abegg, was auf die gröfsere Richtigkeit der vom Verfasser benutzten Methode zurückgeführt wird. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind dem Salzgehalt in 100 g Lösung proportional; es zeigen sich — wie aus einem Diagramm hervorgeht — nicht die von den genannten Forschern gefundenen Anomalien; deswegen billigt auch der Verfasser nicht die Schlüsse dieser über die Dissociation resp. die Hydratation des Salzes. Studien an Kaliumchlorid- und Kaliumbromidlösungen führten zu ganz analogen Resultaten. *Kpl.*

Max Roloff. Ueber eine Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes concentrirter Lösungen [1]. — Das gewöhnliche Raoult'sche Verfahren zur Gefrierpunktsbestimmung, bei dem man in einer Lösung von bekannter Zusammensetzung die Temperatur der Eisabscheidung beobachtet, versagt bei concentrirteren Lösungen, weil hier das entstehende Eis eine wesentlich in Betracht kommende Concentrationsänderung verursacht. Deswegen schlägt der Verfasser vor, bei *bekannter* Temperatur in den Lösungen das Gleichgewicht zwischen Eis und Lösung sich ausbilden zu lassen und sodann die Concentration des flüssigen Theiles zu bestimmen. Für die Herstellung constanter tiefer Temperaturen (bis — 30°) wurden *Kryohydrate* benutzt, indem geeignete Salzlösungen in eine starke Kältemischung gesetzt wurden, in der sie bei Abscheidung des Kryohydrates längere Zeit constante Temperatur behielten. — Die Methode wurde geprüft an *Salzsäurelösungen* von 0,387 bis 4,307 g-Mol. im Liter, an *Chlorkaliumlösungen* von 0,141 bis 3,026 g-Mol. im Liter und an *Essigsäurelösungen* von 0,207 bis 11,190 g-Mol. im Liter. Bei Salzsäure sinkt der Gefrierpunkt in dem angegebenen Intervall von — 1,431° bis — 28,84°; die *molekularen Gefrierpunktsdepressionen* (*E*) nehmen stark zu (von 36,7 bis 61,9). Beim Chlorkalium variirt der Gefrierpunkt von — 0,384° bis — 10,75°, doch nehmen hier die *E*-Werthe ab (von 34,3 bis 32,2). Bei der Essigsäure endlich liegen die Gefriertemperaturen im angegebenen Concentrationsintervall zwischen — 0,406° und — 27,47°; auch hier sinken die

[1] Zeitschr. physik. Chem. **18**, 572—584.

E-Werthe (von 19,4 bis 10,0). — Es wurden auch von allen untersuchten Lösungen die *specifischen Gewichte* bestimmt, die sich bei Chlorwasserstoffsäure gut durch die Interpolationsformel $s = 1 + \frac{19 . n}{1000}$ (n = Anzahl der Grammmoleküle im Liter) ausdrücken lassen; auch für Chlorkalium gilt eine analoge Formel, nämlich $s = 1 + \frac{47.3\,n}{1000}$. Den älteren Gefrierpunktsbestimmungen schliefsen sich die vorliegenden Versuchsdaten meist recht gut an. — Beim Chlorkalium verwendete der Verfasser noch seine Zahlen zur Berechnung der *osmotischen Arbeit* (π_0) nach dem Verfahren von Dieterici, wobei bessere Uebereinstimmung mit den theoretischen Werthen $\left(\pi_0 = R\vartheta_0 \ln \frac{p_w}{p_s}\right)$ gefunden wurde als bei den älteren Bestimmungen. Endlich berechnete er noch aus π_0 nach der angegebenen Formel die Werthe $\frac{p_w}{p_s}$ und verglich sie mit älteren Bestimmungen. *Kpl.*

Max Roloff. Beiträge zur Kenntniss der Kryohydrate [1]. — Bereits im zweiten Drittel des 19. Jahrhunderts wurden Beobachtungen über die Erstarrungstemperaturen concentrirter Lösungen ausgeführt; man constatirte, dafs die Schmelzpunktscurven eines Gemisches zweier Substanzen ein Minimum besitzen, das bei einem *bestimmten* Mengenverhältnifs derselben auftritt, nahm aber irrthümlicher Weise an, dafs dies letztere ein *molekulares* sein müsse. Auch Guthrie, dem die ausgedehntesten Untersuchungen auf diesem Gebiete zu verdanken sind, war noch dieser Ansicht; von ihm rührt der Name „*Kryohydrat*" für das Gemisch vom niedrigsten Schmelzpunkt (das er als *Verbindung* betrachtete) her. Pfaundler fafste die kryohydratischen Erscheinungen richtig auf, indem er sie durch Zusammentreffen der durch Fremdkörperzusatz bewirkten *Schmelzpunktserniedrigung* und der *Löslichkeitsabnahme* bei Temperaturerniedrigung erklärte. Hiernach ist die „*kryohydratische Temperatur*" oder das „Schmelzpunktsminimum" der Schnittpunkt der Curve der Gefrierpunktserniedrigungen mit der Löslichkeitscurve. Betrachtet man nun „Lösungsmittel" und „Gelöstes" als gleichwerthige Componenten des Systems, so kann man *beide* Curven als „*Löslichkeitscurven*" oder aber als „*Curven der Gefrierpunktserniedrigung*" ansehen, da sie beide die Gleichgewichte zwischen einem festen Körper und einer aus zwei

[1] Zeitschr. physik. Chem. 17, 325—356.

Componenten bestehenden flüssigen Phase darstellen. Dementsprechend führen zwei verschiedene Methoden zur Feststellung des kryohydratischen Punktes: 1. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen, die bei der ersten Componente durch Zusatz steigender Mengen der zweiten und bei der zweiten durch Zusatz steigender Mengen der ersten hervorgerufen werden. 2. Die Feststellung der Löslichkeitscurven je einer Componente in der anderen. Beide Methoden sind von dem Verfasser je nach ihrer Zweckmäſsigkeit — bei den eigenen Versuchen — benutzt worden. Die letzteren erstreckten sich auf die folgenden Systeme: 1. *Benzoësäure-Benzol* (das Kryohydrat enthält 5,1 Proc. Benzoësäure und schmilzt bei 4,2°); 2. *Essigsäure*-Benzol (das Kryohydrat enthält 36,1 Proc. Essigsäure und schmilzt bei — 8,8°); 3. *Naphtalin-Thymol* (für das Kryohydrat konnten nur Näherungswerthe erhalten werden); 4. *Naphtalin-Diphenylamin* (das Kryohydrat enthält 30,1 Proc. Naphtalin und schmilzt bei 32,45°). Die gefundenen Gefrierpunktserniedrigungscurven (oder Löslichkeitscurven, vgl. oben) sind zum Theil ganz geradlinig, zum Theil ist ihre concave Seite der Concentrationsachse zugewendet. Dieser stetige Abfall der beiden Gefrierpunktscurven zum kryohydratischen Punkt hin ist die Regel; nur ausnahmsweise treten Abweichungen ein und zwar 1. bei wässerigen Salzlösungen, wo verschiedene Hydrate, gekennzeichnet durch Knickpunkte in der Curve, auftreten können, und 2. bei isomorphen Substanzen, wo (nach Küster) die Schmelzpunktscurve die Verbindungslinie der Einzelschmelzpunkte ist. — Die weitere Untersuchung beschäftigt sich mit dem *Einfluſs des* äuſseren *Druckes auf* den *kryohydratischen Punkt* und die Zusammensetzung des Kryohydrates. Der Verfasser leitet zunächst unter Anwendung des „thermodynamischen Potentials“ nach einer in Kürze nicht wiederzugebenden Methode Ausdrücke für $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ (Aenderung der kryohydratischen Temperatur mit dem Druck) und $\frac{\Delta c_1}{d p}$ (Aenderung des Gehaltes des Kryohydrates an *einer* Componente mit dem Druck) ab, die eine Berechnung beider Gröſsen gestatten. Er führt sodann die Rechnung an dem Beispiel Naphtalin-Diphenylamin durch und findet dabei, daſs sich die kryohydratische Temperatur in diesem Falle bei Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre von 0,0293° erhöht $\left(\frac{dp}{dt} = 34{,}1 \text{ Atm.}\right)$, während bei der gleichen Druckzunahme aus 100 g des eutektischen Gemisches 0,00592 g = 0,02 Proc.

Naphtalin auskrystallisiren und die gleiche Menge Diphenylamin in Lösung geht. Auch experimentell lieſs sich der Einfluſs des Druckes ermitteln und zwar auf zwei Wegen: 1. mit Hülfe des „*Manokryometers*“, bei dem die Druckzunahme bei bestimmter Temperaturerhöhung gemessen wird, und 2. aus der *Thomson-Clausius'schen Formel* $\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \frac{\sigma - \tau}{w} 10333$ (T = absolute Temperatur; w = Schmelzwärme; $\sigma - \tau$ = Volumenzunahme eines Kilogramms des Kryohydrates beim Schmelzen). Im Manokryometer (dessen Handhabung beschrieben wird) ergab sich $\frac{\Delta p}{\Delta T} = 33{,}2$ Atm.; aus der Thomson-Clausius'schen Formel, für deren Anwendung noch die Werthe $\sigma - \tau$ und w bestimmt werden muſsten, wurde gefunden $\frac{dp}{dT} = 32{,}1$ Atm. $\left(\frac{dT}{dp} = 0{,}0312^{0}\right)$. Die verschiedenen Zahlen, denen noch einige weitere aus anderen Versuchsdaten beigefügt werden, stimmen also mit dem theoretischen Werthe gut überein. Der letzte Theil der vorliegenden Untersuchung beschäftigt sich mit dem *Einfluſs fremder Zusätze auf die kryohydratischen Erscheinungen.* Die Versuche wurden ausgeführt an dem System Essigsäure-Benzol, dessen Gefrierpunktscurven bei Gegenwart von Wasser (löslich in Essigsäure), von Vaselin (löslich in Benzol) und von Naphtalin (löslich in beiden Componenten) bestimmt wurden. Das allgemeine Ergebniſs der durch ein Diagramm dargestellten Reihen von Einzelbeobachtungen läſst sich dahin zusammenfassen, „daſs die zugesetzte dritte Substanz sich zwischen den beiden ursprünglichen Componenten vertheilt und deren Gefrierpunkt getrennt erniedrigt“. „Das Minimum liegt nothwendig stets tiefer als das des normalen Gemisches und zwar rückt es in der procentischen Scala nach der Seite derjenigen Componente hin, in welcher der Zusatz am leichtesten löslich ist.“ *Kpl.*

A. Ponsot. Ueber die Kryosalze [Kryohydrate] [1]). — Guthrie [2]) hatte beobachtet, daſs beim Abkühlen einer gesättigten Salzlösung zuerst Salzabscheidung erfolgt und daſs dann der Rest bei constanter Temperatur erstarrt; ebenso erfolgt bei verdünnten Lösungen zuerst Bildung von reinem Eis und schlieſslich wird auch hier ein Punkt erreicht, wo die ganze Masse bei constanter Temperatur fest wird. Guthrie nannte dieses so entstehende Product „*Kryohydrat*“; er wies nach, daſs die Schmelze desselben

[1]) Bull. soc. chim. 13, 312—316. — [2]) JB. f. 1875; f. 1877.

dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der feste Körper, und betrachtete diesen deswegen als chemische Verbindung. Der Guthrie'schen Auffassung schlossen sich verschiedene Forscher an, während Pfaundler[1]) und Andere die Ansicht vertraten, dafs die Kryohydrate Gemische seien. — Um zwischen beiden Auffassungen entscheiden zu können, stellte der Verfasser eine Reihe von Versuchen an, denen er die folgende theoretische Ueberlegung vorausschickt: Der kryohydratische Punkt ist die Temperatur, die gegeben ist durch den Schnittpunkt der Löslichkeitscurve des Salzes mit einer Curve, deren Ordinaten den Salzgehalt der mit reinem Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösungen angeben. Die Löslichkeitscurve ist nach Etard — wenn man die Löslichkeit in Gramm Salz auf 100 g Lösung ausdrückt — eine Gerade, die sich mit *steigender* Temperatur von der Abscissenachse entfernt; über die zweite Curve dagegen weifs man nur, dafs sie — bei 0° beginnend — sich mit *abnehmender* Temperatur von der Abscissenachse entfernt. Alle Punkte oberhalb der ersteren stellen Lösungen dar, die an Salz übersättigt sind, alle Punkte unterhalb der letzteren dagegen entsprechen den an *Eis* übersättigten Lösungen. Wegen der angegebenen Richtungen müssen sich beide Curven unterhalb 0° schneiden und zwar im kryohydratischen Punkte, denn jenseits dieses Schnittpunktes liegt zwischen beiden Curven das Gebiet der sowohl an Salz wie an Eis übersättigten Lösungen. Aus diesen Gründen ist es schon wahrscheinlich, dafs Salz und Eis im Kryohydrat sich als Gemisch ausscheiden. Eine directe Trennung beider konnte zunächst nicht bewerkstelligt werden; dagegen gelang es — unter Anwendung gefärbter Salze, wie Kaliumpermanganat, Kupfersulfat und Kaliumbichromat — u. d. M. zu erkennen, dafs sich *neben dem Salz* vollkommen durchsichtiges und farbloses Eis abscheidet, so dafs also ein Kryohydrat nicht als eine chemische Verbindung, sondern als Gemisch von Salz und Eis aufzufassen ist. Bei farblosen Salzen gelang der gleiche Nachweis unter Anwendung polarisirten Lichtes, das eine Unterscheidung von Salz und Eis gestattete. Schliefslich konnte der Verfasser auch direct das Eis von dem abgeschiedenen Salze trennen. Um Mifsverständnisse zu vermeiden, schlägt er vor, an Stelle von „Kryohydrat" das Wort „*Kryosalz*" (cryosel) zu benutzen. Zum Schlusse weist er darauf hin, dafs bei Gegenwart mehrerer Salze in einer Lösung die Anzahl der kryohydratischen Punkte im Zusammenhang steht mit

[1]) JB. f. 1877, S. 77.

der Möglichkeit der Doppelsalzbildung. Findet diese nicht statt, so existirt bei zwei Salzen nur *ein* Kryohydrat. *Kpl.*

Holland Crompton und M. A. Whiteley. Die Schmelzpunkte von Gemischen [1]). — Die Verfasser bestimmten die Schmelzpunkte der folgenden Systeme, und zwar in jedem System für etwa 8 bis 12 verschiedene Mengenverhältnisse: 1. *Metanitranilin-Metadinitrobenzol.* 2. *Metanitranilin-Acetanilid.* 3. *Acetanilid-Metadinitrobenzol.* 4. *Acetanilid-α-Dinitrophenol.* 5. *α-Dinitrophenol-o-Nitrophenol.* 6. *α-Naphtol-β-Naphtol.* 7. *α-Naphtol-Naphtalin.* 8. *β-Naphtol-Naphtalin.* Mit Ausnahme von Nr. 8 gehörten die untersuchten Substanzpaare zu *der* Kategorie von Gemischen, bei denen sich jede der Substanzen — wenigstens aus verdünnten Lösungen — im *reinen* Zustande abscheidet. Bei Nr. 8 scheidet sich beim Erstarren ein *isomorphes Gemisch* aus. Entsprechend der Theorie wurde auch für Nrn. 1 bis 7 gefunden, dafs der Schmelzpunkt jeder Substanz durch Zusatz der anderen herabgedrückt wird, dafs also zwei Schmelzpunktserniedrigungscurven (ausgehend von den Schmelzpunkten der reinen Substanzen) vorhanden sind, die sich im *eutektischen Punkte* schneiden. — Bei Nr. 8 war die Schmelzpunktscurve nahezu eine die beiden Einzelschmelzpunkte verbindende gerade Linie. — Zur theoretischen Auswerthung ihrer Resultate verwenden die Verfasser die bereits von Schröter und von Le Chatelier aufgestellte Formel:

$$log\ nat\ s = \frac{\varrho}{1{,}98} \frac{T - T_1}{T T_1},$$

in der s die Löslichkeit (Anzahl der Moleküle der *auskrystallisirenden* Substanz in 1 Mol. der Lösung), ϱ die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels (der auskrystallisirenden Substanz), T ihr Schmelzpunkt im reinen Zustande und T_1 der durch Fremdkörperzusatz erniedrigte Schmelzpunkt bedeutet. Führt man in diese $\varrho = 1{,}38 \Sigma v T^2$ [2]) ein, wo Σv in einfacher Beziehung zu den im Molekül vorhandenen Valenzen steht, so erhält man schliefslich:

$$T_1 = \frac{-0{,}7 \Sigma v T}{-0{,}7 \Sigma v + log\ nat\ s}.$$

Es läfst sich also der Schmelzpunkt des Gemisches nach dieser Formel berechnen. — In manchen Fällen stimmen diese theoretischen Werthe mit den beobachteten gut überein; in anderen Reihen dagegen finden starke Abweichungen statt, und zwar sind

[1]) Chem. Soc. J. 67, 327—337. — [2]) Vgl. Crompton, dieser JB., S. 166.

die berechneten Werthe wesentlich zu niedrig; diese Differenzen sind nur dadurch erklärlich, dafs sich nicht die reinen Substanzen, sondern Gemische abscheiden. In der That, als eine entsprechende Correctur an den berechneten Zahlen angebracht wurde, zeigte sich auch hier annähernde Uebereinstimmung mit der Beobachtung.
Kpl.

Raoul Pictet und Michael Altschul. Die Gefrierpunkte von verschiedenen Flüssigkeitsgemengen [1]). — Die Verfasser bestimmen die Gefrierpunkte von Wasser-Aethylalkoholgemischen. Sie stellen zwei Versuchsreihen an, indem sie die Flüssigkeit nach Gewichtsprocenten und nach der Molekülzahl mischen; die Untersuchungen erstrecken sich von reinem Wasser bis zum Gemisch von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol und in der anderen Versuchsreihe bis zum 80proc. Alkohol. Die Curve: Gefrierpunkt — Anzahl Molekeln Wasser auf eine Molekel Alkohol hat fast die Gestalt einer auf die Asymptoten als Coordinaten bezogenen gleichseitigen Hyperbel. Die Curve: Gefrierpunkt — Procentgehalt setzt sich aus linearen Stücken zusammen, die durch unregelmäfsige Strecken mit einander verbunden sind. In den linearen Strecken soll ein bestimmtes Hydrat, bezw. in der ersten Strecke von 0 bis 6,8 Proc. Alkohol reiner Alkohol im Wasser gelöst sein und den Gefrierpunkt proportional seiner Concentration herabdrücken. *W. A. R.*

Albert Dahms. Ueber die Gefrierpunkte einiger binärer Gemenge heteromorpher Substanzen [2]). — Nach einer historischen Einleitung über die älteren Gefrierpunktsbestimmungen an binären Gemischen bespricht der Verfasser im Sinne der Ostwald'schen Auffassung die bekannten Verhältnisse, die sich auf Grund des Raoult-van 't Hoff'schen Gesetzes und der Phasenregel beim stetigen Abkühlen derartiger Systeme herausbilden; sodann präcisirt er den Zweck seiner Untersuchung dahin, dafs bei concentrirteren Lösungen der Sinn der Abweichung vom Raoult'schen Gesetz geprüft und verglichen werden sollte, dafs ferner für eine gröfsere Zahl von Gemischen *Gefrierpunkt und Zusammensetzung des eutektischen Gemenges* festzustellen war. — Die Bestimmung der Gefrierpunkte der binären Systeme verschiedener Concentration wurde ausgeführt in dem Beckmann'schen Apparate; besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, eine zu weitgehende Unterkühlung zu vermeiden, um nicht wegen der Abscheidung grofser Mengen fester Substanz eine Concentrationsänderung hervorzu-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 18—23. — [2]) Ann. Phys. 54, 486—519.

rufen. — Die folgenden Combinationen kamen zur Untersuchung: *Benzol-Nitrobenzol*, *Benzol-Aethylenbromid*, *Benzol-Diphenylamin*, *Benzol-Essigsäure*, *Benzol-Phenol*, *Benzol-Menthol*, *Nitrobenzol-Aethylenbromid*, *Nitrobenzol-Essigsäure*, *Nitrobenzol-Phenol*, *Nitrobenzol-Menthol*, *Aethylenbromid-Diphenylamin*, *Aethylenbromid-Naphtalin*, *Aethylenbromid-Essigsäure*, *Aethylenbromid-Phenol*, *Aethylenbromid-Menthol*. Bei jedem System wurden bestimmt die Gefrierpunkte von etwa 15 bis 25 verschiedenen Concentrationen, die durch directes Abwägen der Componenten hergestellt waren. Die Resultate sind in Tabellen und Curventafeln wiedergegeben. Bei den untersuchten Körperpaaren lassen sich mehrere Gruppen unterscheiden, die sich in ihrem Verhalten unterscheiden. Zunächst *die* Gruppe von Substanzen, die weder Hydroxyl noch Carboxyl enthalten; bei diesen ist in verdünnten Lösungen die *Molekulardepression* fast normal. Sind die Schmelzpunkte beider Componenten nicht sehr verschieden, so nimmt sie bei zunehmender Concentration (auf beiden Curvenzweigen) zuerst etwas ab und steigt dann wieder. Liegt aber der Schmelzpunkt der einen (A) erheblich höher als der der anderen (B), so nimmt die Molekulardepression der Lösungen von B in A dauernd zu. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die Gruppe von Körperpaaren, deren eine Componente Essigsäure ist. Diese zeigt in hydroxylfreien Lösungsmitteln eine Molekulardepression, die nur halb so grofs ist als die normale; dies läfst auf die *Molekulargröfse* $(C_2H_4O_2)_2$ schliefsen, die auch durch ältere Untersuchungen schon vielfach nachgewiesen ist. Andererseits nehmen die Molekulardepressionen von Benzol, Nitrobenzol und Aethylenbromid in Essigsäure (auf die monomolekulare Formel berechnet) dauernd ab. Wenn man dagegen die ganzen Bestimmungen auf dimolekulare Essigsäure bezieht, so erhält man Werthereihen, deren Verlauf ähnlich wie bei den hydroxylfreien Körpern ist. Ein geringer Wasserzusatz zur Essigsäure übt auf den Charakter der Curven nur geringen Einflufs aus. — Die Systeme: Benzol-Phenol und Aethylenbromid-Phenol nehmen zwischen den beiden soeben geschilderten Gruppen eine Zwischenstellung ein, insofern in verdünnten Lösungen das Phenol monomolekular, in concentrirteren bimolekular auftritt. — Ganz anormal verhält sich das Paar Nitrobenzol-Phenol, und zwar wahrscheinlich wegen der Bildung fester Lösungen beim Krystallisiren. — Bei der Untersuchung der Mentholgemische wurde das Auftreten einer neuen, *labilen Modification des Menthols* beobachtet, die sich in Form durchscheinender, gallertartiger Sphäroide bildet. Von Interesse ist noch die Erscheinung der

sogenannten *„doppelten Schmelzpunkte“*, die dadurch charakterisirt ist, dafs bei derselben Zusammensetzung der Lösung unter Umständen zwei verschiedene Schmelzpunkte zu beobachten sind. Dies rührt daher, dafs es nahe beim eutektischen Punkte möglich ist, die Substanz, die eigentlich auskrystallisiren sollte, im überkühlten Zustande zu erhalten, so dafs beim weiteren Abkühlen die zweite Componente auskrystallisirt. Schliefslich hat der Verfasser noch die Gefrierpunkte verschieden concentrirter *äquimolekularer* Lösungen bestimmt, und zwar von Benzol, Nitrobenzol und Aethylenbromid in Essigsäure, von Aethylenbromid und Benzol in Phenol, in Diphenylamin und Nitrobenzol, ferner von Aethylenbromid, Nitrobenzol, Diphenylamin in Benzol und von Benzol, *Naphtalin*, Diphenylamin, Nitrobenzol in Aethylenbromid. Hierbei erscheint bemerkenswerth, dafs äquimolekulare Lösungen, selbst da, wo das Raoult'sche Gesetz längst seine Gültigkeit verloren hat, unter sich häufig noch weitgehende Uebereinstimmung der Gefrierpunkte aufweisen, was sich besonders bei Diphenylamin als Lösungsmittel zeigt. *Kpl.*

K. Prytz und H. Holst. Die Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Wasser bei dessen Gefrierpunkt [1]). — Wenn man durch gestofsenes Eis einen Gasstrom sendet, so kühlt sich das Gemisch bis auf den Gefrierpunkt des an Gas unter Atmosphärendruck gesättigten Wassers ab. Die *Gefrierpunktsdepression* läfst sich aus dem Absorptionscoëfficienten des Gases und einigen anderen Daten (u. a. Schmelzwärme des Eises) berechnen; jedoch fand Prytz [2]) direct abweichende Werthe von den aus den Bunsen'schen Absorptionscoëfficienten berechneten. Deswegen schritten die Verfasser zu einer neuen Bestimmung der letzteren Constanten, die sie folgendermafsen ausführten: In einem Kolben mit Gaszuleitungs- und -ableitungsrohr wurde eine bestimmte Wassermenge abgewogen; diese wurde mit dem Gas bei 0° gesättigt und sodann wurde mit den nöthigen Vorsichtsmafsregeln der Druck im Gasraum bestimmt, nachdem vorher die absorbirte Gasmenge direct gewogen war. Für die nicht ganz zu vermeidende Luft mufste eine Correction angebracht werden. Es ergab sich dann

für Kohlensäure bei 0° . . . . . . $a_0 = 1{,}7308$,
für Schwefelwasserstoff bei 0° . . . $a_0 = 4{,}6796$.

Die erstere Zahl stimmt mit dem aus Bunsen's Zahlen von Henrich extrapolirten Werthe $a_0 = 1{,}7326$ gut überein; dagegen

[1]) Ann. Phys. 54, 130—138. — [2]) JB. f. 1893, S. 87.

ist der Werth für H_2S etwa 6 Proc. gröfser als der von Henrich berechnete (4,4015). Bei der Kohlensäure zeigt die mit dem neu bestimmten Absorptionscoëfficienten berechnete Gefrierpunktsdepression ziemlich gute Uebereinstimmung mit dem gefundenen; beim Schwefelwasserstoff ist eine Abweichung vorhanden, die auf eine Verunreinigung der bei der Bestimmung der Gefrierpunktsdepression benutzten Gases schliefsen läfst. *Kpl.*

M. Altschul und B. von Schneider. Ueber die Gefrierpunkte einiger organischer Flüssigkeiten [1]). — Die Substanzen befinden sich mit einem Thermometer und Rührer in starkwandigen Gläsern, die in einem durch Alkohol gekühlten Luftbad stehen. Die Verfasser ziehen folgende Schlüsse aus ihren Beobachtungen. Der Eintritt einer Methylgruppe in eine aromatische Substanz drückt den Gefrierpunkt herab (Benzol schmilzt bei + 4°, Toluol unter — 100°, Anilin bei — 8°, Methylanilin unter — 80°). Substituirt man ein Wasserstoffatom der eintretenden Methylgruppe durch Chlor, so steigt der Gefrierpunkt Anfangs stark, bei wiederholten Substitutionen immer weniger (Toluol schmilzt unter — 100°, Benzylchlorid bei — 47,9°, Benzalchlorid bei — 17,0°, Benzotrichlorid bei — 17,0°). Die Beobachtung von Baeyer, dafs der Schmelzpunkt bei homologen Gliedern von gleicher Structur abwechselnd steigt und fällt und die unpaaren Glieder den niedrigeren Schmelzpunkt haben, wird für Essigsäure (+ 16,5°), Propionsäure (— 24°) und *n*-Buttersäure (— 19°) bestätigt. Die unsymmetrischen Glieder einer homologen Reihe erstarren schwerer als die symmetrischen (*n*-Buttersäure schmilzt bei — 19°, *i*-Buttersäure erst unterhalb — 80°). Aehnliches gilt für die Xylole. *W. A. R.*

K. Auwers. Ueber das kryoskopische Verhalten substituirter Phenole in Naphtalin [nach Versuchen von W. R. Innes] [2]). — Die früheren Studien des Verfassers über das kryoskopische Verhalten verschiedener Körpergruppen in Benzol [3]) hatten über die Stellung der Phenole keine Klarheit geschafft. Da diese Körper nun in Benzol vielfach für eine vollständige kryoskopische Untersuchung zu schwer löslich sind, so schien es zweckmäfsig, ihr Verhalten in Naphtalin zu studiren, da dieses bei seinem hohen Schmelzpunkt (80°) wesentlich stärker lösend wirkt als Benzol. Zunächst war eine Neubestimmung der bis dahin noch nicht hinreichend sicher festgestellten *molekularen Gefrierpunktsdepression*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 24—25. — [2]) Daselbst 18, 595—624. — [3]) JB. f. 1894, S. 724.

des Naphtalins erforderlich, die zu der Zahl 68,5 führte, während sich aus der van 't Hoff'schen Formel 69 berechnet. Die folgenden Körper wurden in je etwa fünf Concentrationen kryoskopisch untersucht: I. Homologe Phenole: *Phenol*, *o-Kresol*, *p-Kresol*, *asym. o-Xylenol*, *asym. m-Xylenol*, *p-Xylenol*, *Thymol*. II. Halogenirte Phenole: *o-Chlorphenol*, *p-Chlorphenol*, *o-Bromphenol*, *p-Bromphenol*, *p-Jodphenol*. III. Nitrophenole: *o-Nitrophenol*, *m-Nitrophenol*, *p-Nitrophenol*, *o-p-Dinitrophenol*, *Pikrinsäure*, *asym. m-Nitro-p-kresol*, *m-m-Dinitro-p-kresol*, *o-o-Dibrom-p-nitrophenol*, *Styphninsäure*. IV. Oxyaldehyde: *Salicylaldehyd*, *m-Oxybenzaldehyd*, *p-Oxybenzaldehyd*, *o-Homosalicylaldehyd*, *o-Homo-p-oxybenzaldehyd*, *p-Thymotinaldehyd*, *Vanillin*, *Orcindialdehyd*. IVa. Hydroxylfreie Aldehyde: *Benzaldehyd*, *m-Nitrobenzaldehyd*, *p-Nitrobenzaldehyd*, *Anisaldehyd*. V. Ester von Phenolcarbonsäuren: *Salicylsäuremethylester*, *m-Oxybenzoësäuremethylester*, *p-Oxybenzoësäureäthylester*, *3-Oxy-p-toluylsäuremethylester*, *4-Oxy-m-toluylsäuremethylester*, *2-Oxy-m-toluylsäuremethylester*, *6-Oxy-o-toluylsäuremethylester*, *4-Oxy-o-toluylsäuremethylester*, *asym. m-Nitrosalicylsäureäthylester*, *vic. m-Nitrosalicylsäureäthylester*, *m-Nitro-p-oxybenzoësäureäthylester*, *α-Carbonaphtolsäuremethylester*, *Oxynaphtoësäure-(3)-methylester*, *2-Oxynaphtoësäure-(1)-methylester*. VI. Mehrwerthige Phenole: *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *Guajacol*. Aus den in Tabellen und Curventafeln niedergelegten Ergebnissen lassen sich die folgenden drei allgemeinen Regeln ableiten: 1. Orthosubstituirte Phenole verhalten sich kryoskopisch *normal*, parasubstituirte *anormal*. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Paraverbindungen. 2. Von den untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe, CHO, den stärksten Einfluſs aus; es folgt die Carboxalkylgruppe, CO_2R, darauf die Nitrogruppe, NO_2, schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle. 3. Die Wirkung der Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die der Meta- oder Parasubstituenten. Diese Regeln, von denen Ausnahmen nicht gefunden wurden, demonstrirt der Verfasser an einer ganzen Reihe von Beispielen. Zu ihrer Erklärung zieht er auch räumliche Vorstellungen heran, die aber wegen ihres hypothetischen Charakters wohl keiner weiteren Besprechung bedürfen. *Kpl.*

G. Ampola u. C. Manuelli. Das Bromoform in der Kryoskopie[1]). — Es wurde das Verhalten reinen Bromoforms vom

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 91—101; Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 382—387.

Schmelzp. 7,8° als Lösungsmittel für verschiedene Substanzen untersucht. Im Allgemeinen ist es dem Benzol an die Seite zu stellen. Kohlenwasserstoffe, wie *Benzol*, *Paraxylol*, *Naphtalin*, ferner *Thiophen*, *Chloroform*, *Paraldehyd*, *Anilin* und *Chinolin* geben darin eine normale Gefrierpunktserniedrigung. Dagegen nimmt bei Phenolen (*Phenol* und *Thymol*), sowie Alkoholen (*Aethylalkohol*, *Trimethylcarbinol*) die Depression vom normalen Werthe beginnend mit steigender Concentration schnell ab. Bei *Essigsäure* und *Isobuttersäure* ergaben sich viel zu geringe Depressionen. — Im Allgemeinen läfst sich sagen, dafs die chemische Function hier hervorragenden Einflufs auf das kryoskopische Verhalten der Verbindungen besitzt, während Aehnlichkeit der Constitution sich wenig bemerkbar macht. — Die normale *Molekulardepression* beträgt *für Bromoform* 144. *Kpl.*

E. Paternò. Das Parabromtoluol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen [1]). — In p-Bromtoluol (Schmelzp. 26,88°) als Lösungsmittel bestimmte der Verfasser das Molekulargewicht einer gröfseren Anzahl von Substanzen. Er kommt dabei zu dem Ergebnifs, dafs dieser Stoff für den genannten Zweck sehr geeignet ist, weil er viele Stoffe leicht löst, ferner beständig und leicht in reinem Zustande zu erhalten ist, und weil er schliefslich keine *Ueberschmelzung* zeigt. Aus der Schmelzwärme ist die Molekulardepression theoretisch zu 82,2 zu berechnen, während im Mittel direct gefunden wurde 82,1. — In seinem Verhalten als Lösungsmittel ist das p-Bromtoluol den Kohlenwasserstoffen, sowie ihren Halogen- und Nitroderivaten ganz analog. Man erhält nämlich normale Gefrierpunktserniedrigungen beim Auflösen von neutralen Stoffen oder Basen; dagegen geben Säuren nur etwa die halben Werthe (zeigen also doppeltes Molekulargewicht) und bei Phenolen und Alkoholen wird die normale Erniedrigung nur bei grofsen Verdünnungen gefunden, während sie bei stärkeren Concentrationen abnimmt. *Kpl.*

G. Ampola und E. Carlinfanti. Untersuchungen über das Verhalten des Nitrobenzols als Lösungsmittel bei kryoskopischen Bestimmungen [2]). — Das bereits früher zu *kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen* verwendete Nitrobenzol verhält sich ganz analog dem *Benzol*, dem *Paraxylol* und dem *p-Bromtoluol* (vgl. das vorst. Ref.). Es giebt z. B. normale *Gefrierpunktsdepressionen* beim Auflösen von Benzol, *Brombenzol*, *Toluol*, *Bromtoluol*, *Benzaldehyd*,

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 223—228. — [2]) Daselbst, S. 289—294.

Veratrol, *Naphtalin*, *Thiophen*, *Bromoform*, *Chloroform*, *Anilin* und *Dimethylanilin*; dagegen zeigen *Säuren*, *Alkohole* und *Phenole* zu geringe Werthe, wie in Benzol. Die *molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Nitrobenzols* betrug im Mittel 69,07, während sich nach van't Hoff aus der Schmelzwärme 68,6 berechnet. *Kpl.*

Tanatar, Choina u. Kosyreff. Gefrierpunktserniedrigungen einiger Elektrolyte und Nichtelektrolyte in gemischten Lösungsmitteln [1]). — Die thermochemischen Daten bei Auflösung einiger Salze im Gemisch von Wasser und Alkohol lassen auf eine gröfsere Dissociation in diesem Lösungsmittel als im Wasser schliefsen, was der Theorie von Arrhenius widerspricht [2]). In der vorliegenden Arbeit untersuchen Verfasser die Gefrierpunktserniedrigungen, welche der Zusatz von einem Grammmolekül einiger Elektrolyte und Nichtelektrolyte zu einem Gemisch von 1 Liter Wasser und 100 resp. 200 und 250 g Aethyl- oder Methylalkohol verursacht. Die Resultate sind kurz folgende: Undissociirte organische Stoffe, wie Essigsäure, Methyl- und Aethylalkohol, geben in gemischten Lösungsmitteln fast dieselben Gefrierpunktserniedrigungen wie im reinen Wasser. Ausnahme bildet nur Rohrzucker, dessen Gefrierpunktserniedrigung fast auf das Doppelte gestiegen ist. Salze und anorganische Säuren geben eine viel stärkere Gefrierpunktserniedrigung als im Wasser, und dieselbe vergröfsert sich mit zunehmendem Alkoholgehalt. So giebt 1 Mol. $NaCl$ im Wasser die Erniedrigung $= 3{,}51^{0}$, in 1 Liter Wasser $+$ 100 g Alkohol $= 4{,}45^{0}$, in 1 Liter Wasser $+$ 200 g Alkohol $= 5{,}40^{0}$, in 1 Liter Wasser $+$ 250 g Alkohol $= 5{,}90^{0}$; 1 Mol. KCl resp. $3{,}36^{0}$, $4{,}25^{0}$, $5{,}25^{0}$, $5{,}30^{0}$ u. s. w. Da diese Daten durch irgend eine specifische Wirkung des Alkohols entstanden sein konnten, so untersuchten die Verfasser auch das Gemisch von 1 Liter Wasser und 100 g, resp. 200 g und 300 g Aceton. Die gefundenen Erniedrigungen für 1 Mol. $NaCl = 3{,}51^{0}$, $4{,}15^{0}$, $4{,}65^{0}$, $5{,}20^{0}$; für 1 Mol. $KCl = 3{,}36^{0}$, $3{,}9^{0}$, $4{,}35^{0}$, $4{,}75^{0}$. Die Erniedrigung für Zusätze von Methyl- und Aethylalkohol zu diesem Lösungsmittel bleibt fast constant. Abweichend, also eine abnehmende Depression zeigen: Essigsäure, Salzsäure und Jodkalium, während Rohrzucker und elektrolytisch gespaltene Salze KCl, $NaCl$, KBr die oben erwähnte Vergröfserung aufweisen. Die Verfasser versuchen die beobachteten Gröfsen mit der Formel von Arrhenius [3]) in Einklang zu bringen, finden aber sehr grofse und unerklärbare Ab-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 49 u. 129. — [2]) Vgl. Tanatar, JB. f. 1894, S. 212. — [3]) JB. f. 1892, S. 242.

weichungen. Um eine Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Gefrierpunktserniedrigung eines Salzes zu finden, bestimmten die Verfasser die Gefrierpunkte von Halogensalzlösungen in den Halogenwasserstoffsäuren. Es stellte sich dabei heraus, dafs die Gefrierpunktserniedrigung für z. B. 1 Mol. HCl im Liter Wasser 4°, für das zweite Molekül HCl 5,6°, für das dritte Molekül 6,8° beträgt, also zunimmt; dasselbe wurde auch für HBr gefunden. Zusatz von 1 Mol. KCl zu der normalen Salzsäure gab die Erniedrigung um 3,9°, zu der doppeltnormalen Säure um 4,4°, also gröfser als in der wässerigen Lösung (3,36°). Die Lösungswärme von KCl in normaler Salzsäure betrug — 4,6 Cal., in 2-normaler HCl war sie — 4,76 Cal., für NaCl entsprechend — 1,59 und — 1,67 Cal. Die Lösungswärme der beiden Salze im Wasser ist (Berthelot und Thomsen) — 4,4 und — 1,18 Cal. Die Gefrierpunktserniedrigung und Lösungswärme gehen einander parallel, und zwar weisen beide Gröfsen bei Chlornatrium gröfsere Werthe auf, als bei Chlorkalium. *Tit.*

Albert Colson. Ueber das Erstarren von Lösungen bei constanter Temperatur[1]. — Der Verfasser hat im Amagat'schen Apparate den Druck gemessen, der erforderlich ist, um den durch Fremdkörperzusatz herabgesetzten Schmelzpunkt des *Benzols* wieder bis auf die Schmelzpunktstemperatur des reinen Lösungsmittels zu erhöhen. Folgendes sind die Ergebnisse an Lösungen, die 2,5 g Zusatz auf 100 g Benzol enthielten:

Zusatz	Molekulargewicht	Schmelzpunktserniedrigung Grad	Compensirender Druck mm
Benzoësäure	122	0,53	98
Essigsäure	60	1,16	232
Naphtalin	128	1,06	219
p-Dichlorbenzol	137	0,92	180
p-Dichlorbenzol (5 g in 100 g Benzol)	137	1,85	410
p-Dinitrobenzol (3 g in 100 g Benzol)	168	0,98	225

5 mm Druck entsprechen 1 Atm. Die vermuthete Beziehung zwischen „compensirendem Druck" und Molekulargewicht ergab sich nicht. Dagegen zeigte sich, dafs das Chlorbenzol, das Naphtalin und die Essigsäure, die annähernd gleich grofse Gefrierpunkts-

[1] Compt. rend. 120, 991—993.

erniedrigung veranlafsten, auch einen nahezu gleich grofsen „Compensationsdruck“ pro 1° Erniedrigung erfordern. *Kpl.*

Stöchiometrie fester Körper. Löslichkeit.

W. C. Brögger. Ueber die verschiedenen Gruppen der amorphen Körper [1]). — Aufser den beiden von Breithaupt unterschiedenen Gruppen der „porodinen“ und „hyalinen“ amorphen Körper bespricht Verfasser als dritte Classe die „metamicten“, amorphen Substanzen, die aus ursprünglich krystallinischen Verbindungen durch secundäre Molekularumlagerung unter Beibehaltung der Krystallbegrenzung entstanden sind. Hierher gehören vornehmlich Mineralien, die reich an seltenen Erden sind, wie Gadolinit, Samarskit, Euxenit, Thorit, Zirkon und andere. Sie besitzen muscheligen Bruch, sind specifisch leichter und optisch isotrop im Gegensatz zu den ursprünglichen. Der Gadolint z. B. ist stets amorph, trotz verschiedener Krystallbegrenzung, denn die chemische Zusammensetzung der verschiedenen krystallographischen Modificationen ist die gleiche. Der Gadolinit von Ytterby nimmt beim Erhitzen unter Wärmeentwickelung sogar seine frühere Structur wieder an und wird anisotrop und specifisch schwerer. Verfasser führt die Umlagerung auf die Labilität so complicirter Krystallmoleküle zurück. *W. H.*

C. Tanret. Ueber den amorphen Zustand geschmolzener Körper [2]). — 1. Die Pentacetate der Glucose bilden feine Nadeln, die Hexacetate der racemischen und activen Inosite harte Krystalle, beide Substanzen erstarren nach dem Schmelzen zu amorphen Massen. 2. Die Schmelzpunkte der amorphen Formen liegen beträchtlich tiefer als die der krystallisirten, das β-Acetat der Glucose schmilzt krystallisirt bei 86°, nach dem Schmelzen bei 35°, die α- und γ-Acetate, die sonst bei 130° bezw. 111° schmelzen, bei ca. 50°. Die Acetate der Inosite bei 52° und 60° anstatt bei 96° und 111°. 3. Bleiben die amorphen Acetate α und γ längere Zeit geschmolzen, so gehen sie allmählich wieder in die krystallisirte Form über. Sie können dann nur wieder durch Erhitzen auf den alten, höheren Schmelzpunkt zum Schmelzen gebracht werden. 4. Die Umwandlung der Acetate aus der amorphen in die krystallisirte Modification ist mit beträchtlicher Wärme-

---

[1]) Salmonsen's Conversat.-Lexikon, Kopenhagen 1893, „Amorph“; Ref.: Zeitschr. Kryst. **24**, 427—428. — [2]) Compt. rend. **120**, 630—632; Bull. soc. chim. **13**, 454—457.

entwickelung verknüpft. Diese Erscheinung entspricht daher dem Uebergange verschiedener allotroper Modificationen eines Elementes in einander. *W. H.*

A. Villiers. Ueber den protomorphen Zustand. Sulfide des Zinks und Mangans [1]). — Gewisse Reactionen des Nickel- und Kobaltsulfids deuten darauf hin, dafs diese Substanzen im Augenblicke ihrer Entstehung andere Eigenschaften besitzen, als wenn sie einmal gebildet sind. Verfasser bezeichnet diesen Zustand als „protomorph“. Dieser Protomorphismus zeigt sich auch bei anderen Körpern, z. B. dem Zinksulfid. Dieses fällt nach Thomsen [2]) auf Zusatz äquivalenter Mengen von Natriumsulfid bezw. Sulfhydrat zu Zinksulfat aus; setzt man dagegen die doppelte Menge Hydrosulfid zu, so erhält man eine opalescirende Lösung, die erst auf Zusatz von Soda oder einer Säure das Zinksulfid ausfällt. Man kann diese Lösung auch erhalten, wenn man in eine alkalische Zinksulfatlösung Schwefelwasserstoff einleitet. Dann fällt zuerst etwas Zinksulfid aus, das sich aber bei genügender Verdünnung bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder auflöst. Aus dieser Lösung fällt durch Soda, Säuren oder beim Kochen Zinksulfid. Unterbricht man dagegen das Einleiten und läfst einige Stunden stehen, so büfst das Zinksulfid die Fähigkeit ein, sich wieder zu lösen. Das lösliche Sulfid ist amorph, das unlösliche krystallisirt, die Umwandlung erfolgt in der Hitze sofort, erfordert dagegen in der Kälte mehrere Stunden. Beim Mangan sind die beiden Sulfide nicht auf gleiche Weise zu erkennen. Jedoch kommen jedenfalls zwei Modificationen des Mangansulfids vor, die mit der löslichen und unlöslichen Form des Zinksulfids vergleichbar sind. *W. H.*

A. Villiers. Ueber eine Methode zur Darstellung krystallisirter Niederschläge. Zinksulfid, Mangansulfid, Kupferhydroxyd [3]). — Während die Umwandlung des amorphen in das krystallisirte Zinksulfid durch Erniedrigung der Temperatur verzögert wird, erfolgt die Reaction vollständig, wenn man das gesammte Lösungsmittel erstarren läfst, da dann durch andere Einflüsse (äufserste Erhöhung der Concentration) die Umwandlungstemperatur stark herabgedrückt wird. Vielleicht wirkt hierbei auch der Druck des Eises mit, indem der Niederschlag sich stets in der Mitte des Eisblockes befindet. Läfst man eine durchsichtige Lösung von Zinksulfid erstarren und erhält es einige Zeit in diesem Zustande,

---

[1]) Compt. rend. **120**, 97—99; Bull. soc. chim. **13**, 171—175. — [2]) JB. f. 1878, S. 283; Ber. **11**, 2044. — [3]) Compt. rend. **120**, 322—325; Bull. soc. chim. **13**, 321—324.

so besteht das Sulfid nach dem Aufthauen des Eises aus der krystallisirten Modification. Ferner gelang es, die von Geuther[1]) behauptete, später angegriffene Umwandlung des fleischfarbenen in grünes Mangansulfid nachzuweisen. Man mufs nur eine sehr verdünnte Lösung von Manganchlorür mit einem sehr kleinen Ueberschufs von Ammoniumsulfhydrat fällen. Dann geht nach dem Erstarren die Umwandlung, die sonst über 300° erfordert, bereits wenige Grade unter 0 vor sich. Endlich wurde noch das gewöhnliche präcipitirte Kupferhydroxyd nach dieser Methode in eine andere, bereits von Péligot[2]) beschriebene türkisblaue Modification umgewandelt. Vielleicht dürften auch gewisse krystallisirte Mineralien durch Einwirkung der Kälte entstanden sein. *W. H.*

J. W. Retgers. Zur Definition des Wortes „Krystall“[3]). — In seiner „physikalischen Krystallographie“ definirt Groth einen Krystall als „einen homogenen, festen Körper, in welchem die Eigenschaften seiner Elasticität, Cohäsion u. s. w. in gesetzmäfsiger Weise von der Richtung abhängen“. Verfasser hält diese Hervorhebung der inneren Structur als des wesentlichsten Moments für unzulässig, da erstens auch für nicht krystallinische Substanzen eine solche gesetzmäfsige Abhängigkeit der Eigenschaften von der Richtung vorhanden sein kann und zweitens danach auch jedes muschelige Fragment eines Krystalles als Krystall anzusprechen wäre. Im Gegentheil hierzu giebt Verfasser der älteren Linné'schen Auffassung, die in erster Linie die äufsere Form berücksichtigt, den Vorzug und definirt den Krystall als „ein von natürlichen ebenen Flächen umgrenztes, mehr oder weniger frei ausgebildetes festes Individuum“. An der Hand einer längeren kritischen Uebersicht über die verschiedenen Definitionen des Wortes „Krystall“ wird nachzuweisen gesucht, dafs die hier gegebene Interpretation nothwendig und hinreichend sei. *W. H.*

M. Brillouin. Oberflächenspannung und Krystallform. Molekularer Wirkungsbereich[4]). — Die Oberflächenspannung läfst sich bei Flüssigkeiten als bedingt durch die Ausdehnung der molekularen Wirkungssphäre erklären. Ueberträgt man diese Auffassung auf feste Körper, so treten elastische Oberflächenspannungen auf, die von der Deformation der Oberfläche abhängig sind. Darauf läfst schon das Vorhandensein scharfer Kanten bei festen Körpern in natürlichem Zustand schliefsen, wenn nicht die Kanten selbst der Sitz der Spannung wären. Sonst müfsten die

---

[1]) Jenaische Zeitschr. 2, 127. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 63, 347. — [3]) Jahrb. f. Miner. 1895, 2, 167—198. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 6, 540—574.

Kanten nicht geradlinig, sondern schwach gekrümmt sein. Es werden sodann die Gleichgewichtsbedingungen für die Kanten unter der Wirkung der Oberflächenspannung discutirt und als Beispiel das Verhalten des Stahles, Glases und Achats beim Durchschneiden behandelt. Für die Krystalle wird aus der Existenz der Krystallflächen abgeleitet, dafs die Wirkungssphäre eines Moleküles weiter reiche als der Abstand des einen von dem anderen, während aus dem Gesetz der einfachen Indices sich ergebe, dafs dieser Wirkungsbereich auf ein kleines Vielfaches (vier bis fünf) dieses Abstandes beschränkt sei. Zum Schlufs wird der Einflufs der Oberflächenspannung auf die relative Gröfse verschiedener Flächen besprochen. Gröfsere Spannungen sollen das Wachsthum der Flächen dadurch beschränken, dafs sie eine stärkere Krümmung bedingen. Die gewonnenen Resultate werden angewandt zu Folgerungen auf den Einflufs verschiedener Umstände (Lösungsmittel, Beimengungen, auf die Entwickelung von Krystallformen). *W. H.*

O. Lehmann. Ueber das Zusammenfliefsen und Ausheilen fliefsend-weicher Krystalle [1]). — Ein Oeltropfen nimmt in specifisch gleich schwerer Flüssigkeit in Folge der Oberflächenspannung nach jeder Deformation stets wieder Kugelgestalt an. In analoger Weise kann ein fliefsend-weicher Krystall, z. B. von ölsaurem Kali, durch Zusammenfliefsen seine ursprüngliche Krystallform wieder annehmen. Löst man ölsaures Kali unter Erwärmen auf einem Objectträger in Alkohol, so sieht man unter dem Mikroskop beim Erkalten octaëdrische Krystalle des tetragonalen Systems auftreten, von denen sich die kleineren sofort zu gröfseren Individuen vereinigen, indem sich die einzelnen Theilchen so lange drehen, bis sie gleich orientirt sind. Zerdrückt man einen gröfseren Krystall, so nehmen die einzelnen Bruchstücke bald wieder die frühere Krystallform an. Während aber bei festen Krystallen ein solches „Ausheilen“ nur unter Mitwirkung eines Lösungsmittels möglich ist, tritt es bei den fliefsend-weichen Krystallen von selbst ein. Auf letztere wirkt daher aufser der Oberflächenspannung noch eine die Krystallform bedingende Kraft. Von diesen beiden kann entweder die Oberflächenspannung vorwiegen, wie bei dem Azoxyanisol, oder die orientirende Kraft, wie bei der Umwandlung der Protocatechusäure, oder endlich können beide Kräfte neben einander in Erscheinung treten, wie in dem Falle des ölsauren Kalis. *W. H.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 91—96.

O. Lehmann. Ueber Contactbewegung und Myelinformen [1]. — Zuerst wird eine historische Entwickelung der Bewegungserscheinungen gegeben, die beim Zusammentreffen mischbarer Flüssigkeiten von verschiedener Oberflächenspannung entstehen. In letzter Zeit hat sich besonders Quincke mit diesen Erscheinungen beschäftigt und auch die Myelinbildungen besprochen, die sich z. B. beim Zusammenbringen von ölsäurehaltiger Seife mit Wasser bilden und wachsenden organischen Zellen sehr ähnlich aussehen. In den Erklärungsversuchen dieser Erscheinungen, sowie in ihren Beziehungen zu den fliefsenden Krystallen weichen die Ansichten des Verfassers von denen Quincke's ab; doch lassen sich die Auseinandersetzungen im Auszuge und ohne die beigefügten Bilder kaum wiedergeben. *Hz.*

Lecoq de Boisbaudran. Ueber die Abscheidung von Krystallen am Boden einer specifisch schwereren Lösung [2]. — Unter geeigneten Bedingungen können Krystalle, die sich unter einer specifisch leichteren Lösung befinden, in diese übergehen und sich an ihrer Oberfläche wieder abscheiden. In analoger Weise läfst sich eine solche Wanderung der Krystalle im umgekehrten Falle zeigen, dafs sie sich am Boden einer specifisch schwereren Lösung ausscheiden. Letztere Erscheinung ist vom Verfasser bei dem Glaubersalz und Eis realisirt worden. Bringt man auf eine mit Glaubersalz gesättigte Lösung von Jodnatrium Krystalle von Glaubersalz, so scheiden sie sich nach einigen Tagen am Boden des Gefäfses um eine Spur des Salzes, mit der man die Lösung geimpft hat, ab. Im anderen Falle kam eine Ammoniaklösung zur Verwendung, in der ein Stück Eis bei —3,5° weder ab- noch zunahm. Die Lösung wurde mit einem Eissplitterchen geimpft und einige Eiskrystalle eingetragen. Nach sechs bis zehn Stunden befanden sich die Eiskrystalle am Boden der Lösung. *W. H.*

F. Rinne. Die Krystallformen chemisch einfacher Körper. Nebst einigen Bemerkungen über Ausführungen des Herrn Retgers [3]. — Nach Retgers krystallisiren die meisten chemisch einfachen Körper (Elemente, binäre, zum Theil auch dreiatomige Verbindungen) regulär und hexagonal. Wie Verfasser an einer grofsen Anzahl von Substanzen zahlenmäfsig erläutert, lassen sich die hexagonal krystallisirenden chemisch einfachen Körper nach Axenverhältnifs und Winkelwerthen in drei Classen sondern, die des Magnesiums, des Arsens und des Quarzes, die aber sämmtlich

---

[1] Ann. Phys. 56, 771—788. — [2] Compt. rend. 120, 859—860. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 16, 529—545; vgl. JB. f. 1894, S. 76—77.

eng zusammengehören. Von den tetragonal krystallisirenden Substanzen gehören die meisten dem Rutiltypus an, weniger dem α-Zinntypus, die unter einander keine deutlicheren Beziehungen erkennen lassen. Bei mehratomigen Verbindungen lassen sich allgemeine Regeln nicht mehr aufstellen, jedoch zeigen sich oft Fälle, in denen die Typen der einfacheren Körper wieder auftauchen. Der letzte Theil der Abhandlung enthält eine Erwiderung an Retgers auf verschiedene Einwände, die dieser gegen gewisse Auffassungen des Verfassers erhoben hatte. *W. H.*

Hermann Traube. Ueber die Krystallformen regulärer und optisch einaxiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen. III. [1]). — Bisher ist nur ein regulär krystallisirter, in Lösung optisch activer Körper, der Amylaminalaun, bekannt. Da in der Literatur mehrfach Alaune beschrieben sind, bei denen das einwerthige Metall durch Alkaloide ersetzt ist, sucht Verfasser die optisch activen Coniinalaune darzustellen. Der Coniineisenalaun wurde in octaëdrischen Krystallen erhalten, die sich durch die Aetzmethode als regulär-tetartoëdrisch erwiesen. Die festen Krystalle geben keine Circularpolarisation. Das specifische Drehungsvermögen der Lösung betrug $[\alpha]_D = +0,53^0$. Ganz analog verhielt sich der entsprechende Aluminiumalaun, für den $[\alpha]_D = +0,68^0$ bestimmt wurde. Diese Alaune sind mit den gewöhnlichen nicht isomorph. Der Laurineencampher, welcher Circularpolarisation aufweist, krystallisirt hexagonal, trapezoëdrisch-tetartoëdrisch. *W. H.*

P. P. Orlow. Ueber die Veränderung der Krystallform des Chlornatriums im Zusammenhange mit der chemischen Zusammensetzung, sowie mit einigen Eigenschaften der Lösungen, woraus dieses Salz sich ausscheidet [2]). — Während sich Chlornatrium aus wässeriger Lösung bei verschiedener Temperatur stets in Würfeln abscheidet, treten beim Ausfällen mit gasförmiger Salzsäure auch Octaëderflächen auf. Octaëder bezw. Würfeloctaëder werden auch beobachtet bei der Abscheidung aus Natronlauge, aus 41 proc. Chlorcalciumlösung, aus dem geschmolzenen Hexahydrat des Chlorcalciums, ferner aus den Lösungen von den Chloriden des Eisens, Nickels, Mangans, Zinns, Cadmiums und Bleies, jedoch nur bei bestimmter, genügend starker Concentration. Bei Anwesenheit des Doppelsalzes $NaCl$ und $HgCl_2$ sollen unter dem Mikroskop sogar Rhombendodekaëder beobachtet worden sein. Auch Borsäure ist für die Entstehung von Octaëdern ein geeignetes

[1]) Jahrb. f. Miner. Beilageband **9**, 625—630. — [2]) Protok. d. 18. Sitzung der Moskauer naturf. Ges.; Ref.: Zeitschr. Kryst. **24**, 515—516.

Lösungsmittel, nicht aber Soda, Zink-, Platin- und Kobaltchlorid, Natriumnitrat, -thiosulfat und -thiophosphat, ferner noch Methylalkohol, während aus Aethylalkohol wieder Octaëder auskrystallisiren. Verfasser schliefst aus den Versuchen, dafs die Veränderung der Krystallform nur eintritt bei Lösungen, in denen die hinzugefügte Substanz eine chemische Wirkung auf das Wasser der Lösung bezw. das Kochsalz ausübt, die Lösung selbst also in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften eine durchgreifende Aenderung erfährt. Jedoch spricht dagegen die Bildung von Würfeln des Chlornatriums aus den Lösungen der Doppelsalze mit Zink- und Platinchlorid. *W. H.*

Heinrich Vater. Ueber den Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. III. Die Beeinflussung der Homogenität und der Wachsthumsgeschwindigkeit der Kalkspathkrystalle durch dilut färbende Substanzen[1]). — Künstliche und natürliche Kalkspathkrystalle sind durch Aufnahme minimaler Mengen „bituminöser“ (organischer) Substanzen gelblich gefärbt. Verfasser untersucht den Einflufs solcher diluten Färbungen sowohl bei Krystallen, die durch Wechselzersetzung diffundirender Lösungen, als auch die durch Verdunsten von Calciumbicarbonatlösungen entstanden sind, und fafst die Ergebnisse der Untersuchung selbst folgendermafsen zusammen: 1. Der Kalkspath vermag mit geringen Mengen auch von einigen ihm nicht isomorphen Substanzen Mischkrystalle zu bilden. Bisher sind derartige Mischungen nur für den Fall nachweisbar, dafs die sich beimischende Substanz ein sogenannter Farbstoff ist. 2. Die Aufnahme eines Farbstoffes erfolgt nicht immer gleichmäfsig bei allen Krystallen derselben Krystallisation. Vielmehr vermögen von gleichzeitig in derselben Lösung unmittelbar neben einander entstehenden Krystallen die einen sich von einer Färbung völlig frei zu halten, während die anderen relativ grofse Mengen Farbstoff in sich auflagern. 3. Eine Beeinflussung der Krystallform ist in den beschriebenen Fällen durch die Aufnahme von Farbstoff nicht eingetreten. 4. Die gefärbten Krystalle haben eine grofse Menge Kohlensäurebläschen in sich aufgenommen, während die gleichzeitig entstandenen farblosen Krystalle von Einschlüssen nahezu bezw. völlig frei sind. 5. Die gefärbten, einschlufsreichen Krystalle zeigen eine Wachsthumsgeschwindigkeit, welche diejenige der zugleich entstehenden farblosen, einschlufsfreien Krystalle bedeutend übertrifft. *W. H.*

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **24**, 366—377.

Heinrich Vater. Ueber den Einfluſs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. IV. Die von Gustav Rose dargestellten und als Aragonit beschriebenen garbenförmigen und dergleichen Aggregate sind durch den Einfluſs dilut färbender Substanzen zerfaserte Kalkspathkrystalle [1]). — Eine eingehende Wiederholung der Versuche Rose's zur Darstellung von künstlichem Aragonit führt zu folgenden Resultaten: 1. Alle Versuche mit verdünnten Lösungen, bei denen Gustav Rose bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Aragonit neben Kalkspath oder von Aragonit allein beobachtet haben will, ergeben mit chemisch reinen Reagentien ausgeführt ausschlieſslich Kalkspath. Es sind somit alle geologischen Schlüsse, welche aus dieser vermeintlichen Bildung von Aragonit bei gewöhnlicher Temperatur gezogen worden sind, hinfällig. 2. Eine bezw. einige von jenen noch nicht faſsbaren, wahrscheinlich organischen Substanzen, welche als Beimengung des Kalkspathes denselben dilut färben, bewirken eine Zerfaserung der Krystalle desselben zu garbenförmigen und dergleichen Aggregaten. 3. Die Verschiedenheiten zwischen dem von Rose beschriebenen Verlaufe seiner Versuche und den Ergebnissen der Wiederholung derselben Versuche mit reinen Reagentien erklären sich dadurch, daſs Rose's ohne besondere Vorsicht hergestellte Lösungen derartige Substanzen enthielten, welche eine Zerfaserung eines Theiles oder sämmtlicher Kalkspathkrystalle zu garbenförmigen oder dergleichen Aggregaten bewirkten, und daſs Rose diese Aggregate als Aragonit beschrieben hat. *W. H.*

Friedrich Röſsler. Synthese einiger Erzmineralien und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisirenlassen derselben in geschmolzenen Metallen [2]). — Handelssilber ist durch geringe Mengen Schwefel und Selen verunreinigt. Es war beobachtet worden, daſs das Schwefel- und Selensilber beim Behandeln der Schmelze mit verdünnter, kalter Salpetersäure als schwarze, krystallinische Masse zurückblieb. Daraufhin wurden Versuche angestellt, auf diese Weise künstliche Mineralien, zunächst Sulfide und Selenide, in krystallisirter Form zu erhalten. — *Schwefelsilber und Selensilber in Silber.* Beim Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber und Borax erhält man nach dem Erstarren keine Krystalle, da der Schmelzpunkt des Silbers (950°) um 100° höher liegt als der des Schwefelsilbers. Dieses scheidet sich daher tropfenförmig ab, wenn das Silber schon erstarrt,

[1]) Zeitschr. Kryst. 24, 378—404. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 31—77.

und erhält höchstens krystallinische Abdrücke des letzteren. Die Löslichkeit des Schwefelsilbers in Silber beträgt in der Nähe des Schmelzpunktes 18 bis 19 Proc. Der Schmelzpunkt des Silbers wird durch das gelöste Schwefelsilber (15 Proc.) um ca. 50° erniedrigt. Ebenso wie mit Schwefel wurden auch von Selensilber keine Krystalle erhalten. Es wurden bei allen folgenden Versuchen Verbindungen angewandt, die einen höheren Schmelzpunkt besitzen, als das als Lösungsmittel dienende Metall. — *Schwefelblei und Selenblei im Blei.* Von beiden Verbindungen wurden gut ausgebildete Würfel erhalten, denen die Zusammensetzung PbS bezw. PbSe zukam. Einige Schwierigkeit bot die Trennung der Kryställchen von dem überschüssigen Blei, da auch durch verdünnte Säuren die Schwefel- und besonders die Selenverbindung leicht zersetzt wurden. Am geeignetsten erwies sich die elektrolytische Trennung, indem der Regulus selbst als Anode in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Blei- und Natriumacetat gehängt wurde, als Kathode diente ein Bleiblech. Indem das Blei der Schmelze in Lösung ging, fielen die Kryställchen zu Boden und wurden mechanisch gesammelt. Der Strom war sehr schwach. Die Spannung betrug bis zu 4 Volt, die Stromdichte 0,2 bis 0,3 Ampère auf die Anodenfläche von etwa 10 qcm. — *Schwefelwismuth und Selenwismuth im Wismuth.* Schwefelwismuth und Wismuth lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Das Sulfid wird durch kalte verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzt. Man erhält lange Nadeln, die die Zusammensetzung und das Aussehen des natürlichen Wismuthglanzes, Bi_2S_3, besitzen. Bei Schmelzen des Metalles mit Selen resultirten meist verzerrte reguläre Octaëder, die nicht dem natürlichen Selenwismuth entsprachen. Die Trennung von Wismuth wurde wieder elektrolytisch bewerkstelligt. Die Analyse ergab Zahlen, die ungefähr auf die Formel Bi_2Se, jedenfalls durchaus nicht auf Bi_2Se_3 stimmten. — *Schwefelsilberwismuth und Selensilber im Wismuth.* Da der Schmelzpunkt des Wismuths niedriger liegt als der des Schwefel- und Selensilbers, wurde versucht, diese beiden Körper aus Wismuth umzukrystallisiren. Verfasser fand schöne Octaëder von stahlblauem Glanze, die die Zusammensetzung $AgBiS_2$ bezw. $Ag_2S + Bi_2S_3$, also die des natürlichen Silberwismuthglanzes besitzen, aber andere Krystallform zeigen, da das Mineral rhombisch krystallisirt. Dagegen liefs sich Selensilber als solches umkrystallisiren, es schied sich in Rhombendodekaëdern aus. Um ein Selensilberwismuth zu erhalten, wurden die Componenten in den entsprechenden Mengenverhältnissen zusammengeschmolzen. Es er-

gaben sich Octaëder, die annähernd auf die Formel $6 Bi_2 Se : 1 Ag_2 Se$ stimmten. Von einer Reihe weiterer Versuche, die meist zu negativen Resultaten führten, ist zu erwähnen, dafs der aus Blei umkrystallisirte künstliche Kupferglanz $Cu_2 S$ in regulären Octaëdern sich abschied, während der natürliche rhombische Krystalle bildet. — *Schwefel- und Selenverbindungen des Platins und Palladiums.* Durch Zusammenschmelzen von Palladosamminchlorid mit Schwefel unter Borax wurde Palladiumsubsulfür $Pd_2 S$ erhalten, das aus Palladium nicht umzukrystallisiren war, da der Schmelzpunkt des reinen Metalles wieder höher liegt als der des Sulfides. Die Verbindung ist in Königswasser erst nach mehrfachem Glühen löslich. Dagegen löst sich das Selenür $Pd Se$ leicht in kochendem Königswasser. Bei dem Versuche, die Selenverbindung aus Palladium umzukrystallisiren, resultirten Kryställchen, deren Selengehalt auf die Formel $Pd_4 Se$ schliefsen liefs. Platinsulfür liefs sich nicht darstellen, das Selenür entstand beim Zusammenschmelzen von Platin und Selen. Die gefundenen Platin- und Palladiumverbindungen verdienen ein besonderes Interesse, da sie auch in dem Flugstaub bei der Edelmetallbereitung auftreten. — *Arsen-, Antimon- und Wismuthverbindungen.* Auch von diesen Substanzen finden sich einige bei der Reindarstellung der Platinmetalle. Aus der platinhaltigen Lösung in Königswasser, die von der Golddarstellung zurückbleibt, wird das Platin durch Chlorammonium gefällt. Um das Palladium rein zu erhalten, giebt man Ammoniak hinzu und kocht mit einem Ueberschufs des Fällungsmittels. Hierbei geht das reine Palladiumhydroxyd in Lösung, während die durch Ammoniak mit ausgefallenen Verunreinigungen als brauner Schlamm zurückbleiben. Es gelingt, daraus nach dem Schmelzen und Behandeln mit Königswasser krystallisirte Verbindungen zu erhalten. Die Krystallform ist regulär, vorwiegend Würfel. Die Analyse, die durch Aufschliefsen im Chlorstrom ausgeführt wurde, ergab hauptsächlich Platin und Arsen im Verhältnifs der Formel $Pt As_2$, daneben waren geringe Mengen von Palladium, Gold, Kupfer, Silber, sowie Antimon und Wismuth vorhanden. Die Krystalle sind identisch mit dem natürlich vorkommenden Mineral Sperrylith. Reine Krystalle von Platinarsen durch Umkrystallisiren der künstlichen Schmelze zu erhalten, war unmöglich, da das als Lösungsmittel zu verwendende Arsen sich nicht an der Luft erhitzen läfst. Es wurden daher zunächst die Verbindungen des Antimons und Wismuths studirt, da diese beiden Elemente selbst als Lösungsmittel dienen konnten. Das Antimonplatin, $Pt Sb_2$, krystallisirt in Würfeln und Octaëdern,

das Wismuthplatin in quadratischen Blättchen. Beim Antimonpalladium, $PdSb_2$, konnten ebenso wenig wie beim Wismuthpalladium, $PdBi_2$, gut ausgebildete Krystalle erhalten werden. Zur Auflösung des Antimons diente Salpetersäure-Weinsäuremischung. Wismuthgold und Antimongold krystallisiren wahrscheinlich regulär. Ihre Zusammensetzung ist $BiAu_3$ bezw. $SbAu_3$. Weitere vorläufige Versuche mit Nickel und Wismuth bezw. Antimon und künstlichem Speiskobalt zeigten, welcher Ausdehnung die Methode zur Darstellung künstlicher Mineralien fähig ist. Nach Behrens erstarren die meisten Metalle krystallinisch. Dies kommt jedoch, da die Krystalle der reinen Metalle vollständig in einander wachsen, erst zum Vorschein, wenn Verbindungen, wie Oxyde oder Sulfide, sich zwischen den Kryställchen des Metalles selbst ausscheiden und den Zusammenhang lockern. Daher rührt die Sprödigkeit derartiger verunreinigter Metalle, wie Verfasser noch an einigen Beispielen zeigt. Die Arbeit enthält 34 Abbildungen.
W. H.

W. Spring. Ueber die physikalische Modificationsänderung einiger Sulfide in höheren Temperaturen[1]). — Spring hat bereits früher[2]) den Nachweis erbracht, dafs die ersten Anzeichen des flüssigen Aggregatzustandes bei den Metallen schon bei Temperaturen bemerkbar werden, die weit unterhalb des Schmelzpunktes liegen, also unter Bedingungen, die eigentlich noch zum Bereiche des festen Zustandes gehören. Die Metalle behalten zwar ihre äufsere Form bei, aber die einzelnen Partikelchen beginnen sich an einander zu schweifsen, wenn sie nur genügend lange Zeit mit einander in Berührung bleiben. Es deutet dies darauf hin, dafs auch in festen Körpern eine gewisse Molekularbewegung existirt, die nur viel langsamer ist als im flüssigen Zustande und durch steigende Temperatur beschleunigt werden kann. Spring stellte einige Versuche mit Metallsulfiden an, die 90 Stunden lang auf 256° erhitzt wurden, nachdem sie lose zusammengeprefst waren. Es zeigten sich überall deutliche Anzeichen von Schweifsungen, sowie ganz ausgesprochene Bildung von Krystallen. Er glaubt, dafs die petrographische Forschung wohl dem Umstande Rechnung tragen mufs, dafs Krystallisationen auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen können, wenn nur die Zeitdauer des Vorganges eine genügend lange ist. *R.*

W. Spring. Ueber die physikalischen Veränderungen, die gewisse Schwefelverbindungen unter dem Einflusse der Temperatur

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 30, 311—319. — [2]) JB. f. 1894, S. 87.

erleiden[1]). — Einen Beweis für die Diffusion fester Körper in einander liefern die Versuche, in denen es dem Verfasser gelang, zwei Metalle unter Druck bei einer Temperatur, die weit unter dem Schmelzpunkte lag, zusammenzuschweifsen. In analoger Weise sind auch Sulfide fähig, ohne in den flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand übergeführt zu werden, physikalische Veränderungen einzugehen, die eine Beweglichkeit der kleinsten Theilchen auch im festen Zustande documentiren. Die Sulfide mehrerer Metalle wurden als amorphe Niederschläge gefällt, durch geringen Druck zu Cylindern geprefst, so dafs noch kein Zusammenschweifsen eintrat, und im Vacuum während neun Tage, je sieben bis acht Stunden auf 265°, das Arsentrisulfid auf 150° erhitzt. Die Resultate waren folgende. *Silbersulfür.* Der Cylinder war stahlgrau mit metallischem Glanz und so fest zusammengeschweifst, dafs ein Auseinanderbrechen mit der Hand, wie vor dem Erhitzen, nicht mehr möglich war. Der Bruch war deutlich krystallinisch, auch auf der Oberfläche waren Auswüchse in Folge von Krystallisation. Ein Parallelversuch mit nicht zusammengeprefster Substanz zeigte wenigstens unter dem Mikroskop Spuren von Krystallen, während die Krystalle des zusammengeprefsten Sulfürs mit blofsem Auge erkennbar waren. Das rothe zusammengeprefste *Antimonsulfür* war grau geworden und zeigte relativ grofse, mit blofsem Auge sichtbare Krystalle, die ganze Masse war sehr fest und vollständig krystallinisch geworden. Aehnlich verhielt sich das schwarze zusammengeprefste Sulfür, während das lockere rothe Sulfür ein mikrokrystallinisches Pulver bildete. *Arsensulfür* krystallisirte nicht, dagegen bildete das *Wismuthsulfür* Krystalle, die nach weiterem dreitägigen Erhitzen dieselbe Gröfse erreicht hatten wie bei einem Präparat, das elf Jahre lang bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hatte. Das *Cadmiumsulfid* zeigte unter dem Mikroskop kleine Kryställchen mit dreieckigen Flächen, die an den Greenockit erinnerten. Das ursprünglich dunkelblaue zusammengeprefste *Kupfersulfid* war schwarz und fest geworden und wies mikroskopische Krystalle auf. Das lockere Pulver hatte dunkelgrüne Farbe angenommen, ohne Krystalle erkennen zu lassen. Das *Zinnsulfür* hatte sich theils in rothbraunen Krystallen abgeschieden, theils in Zinnsulfid und Zinn zersetzt. Die Zersetzung trat auch bei dem lockeren Pulver ein. *Bleisulfid* zeigte geringe Krystallisation, das *Schwefelzink* keine deutliche Veränderung. Die Versuche sind von besonderem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 553—558.

Interesse für die Mineralogie. Da das Wismuthsulfür sogar bei gewöhnlicher Temperatur in der relativ kurzen Zeit von 11 Jahren deutlich krystallisirt, können viele krystallisirte Mineralien in den langen Zeiträumen der Erdgeschichte unter dem grofsen Druck der Gesteine ohne jedes Lösungsmittel entstanden sein. *W. H.*

W. Spring. Ueber den Einflufs der Zeit auf das Zusammenschweifsen geprefster Kreide[1]. — Unterwirft man weifse und ganz trockene Kreide einem Drucke von 6000 bis 7000 Atmosphären, so findet keine Veränderung statt. Als die Kreide diesem Drucke während 17 Jahre ausgesetzt war, war sie oberflächlich erhärtet und deutlich krystallisirt. Während dieser Zeit war das Eisen des Stahlcylinders in die Kreide 1 mm tief hineindiffundirt und hatte sie gelb gefärbt. *Op.*

Louis Bruner. Ueber die Erstarrung einiger organischer Substanzen[2]. — Nach einer Beobachtung von Berthelot giebt das Chloral beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustand nur sehr langsam die Wärme wieder ab, die ihm beim Schmelzen zugeführt wurde. Verfasser untersuchte die Reaction zwischen Bromalhydrat und Kalilauge: $CBr_3CHO.H_2O + KOH = CHBr_3 + H_2O + HCOOK$. Bei Anwendung von nicht geschmolzenem Bromalhydrat werden dabei 12,08 Cal. frei, bei Verwendung von geschmolzenem Bromal 16,12 bezw. von gepulvertem, geschmolzenem Bromal 14,68 Cal. Die Differenz von 4,04 bezw. 2,60 Cal. stellt den noch nicht wieder abgegebenen Betrag der Schmelzwärme dar. Die Geschwindigkeit der Abgabe ist von Fall zu Fall verschieden. Bei der gepulverten Substanz war die gesammte Wärmemenge nach vier Tagen abgegeben, bei der nicht gepulverten auch nach elf Tagen noch nicht der Endzustand erreicht. Das Thymol und Menthol halten dagegen keine Schmelzwärme zurück. *W. H.*

Holland Crompton. Ueber latente Schmelzwärme[3]. — Die latente Schmelzwärme der Gewichtseinheit einer Substanz multiplicirt mit dem Molekular- bezw. Atomgewicht giebt die molekulare, latente Schmelzwärme ϱ. Die Gröfse dividirt durch die Schmelztemperatur in absoluter Zählung T giebt die Aenderung der Entropie für den Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand. Berechnet man die Zahl für metallische Elemente, so erhält man Werthe, die der Valenz des betreffenden Elementes proportional sind. Dagegen findet für Nichtmetalle mit Ausnahme der Halogene und des Sauerstoffs umgekehrte Pro-

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 30, 320—326; vergl. auch JB. f. 1896, S. 69. — [2]) Compt. rend. 120, 914—915. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 315—327.

portionalität statt. Auch für Verbindungen gilt die Regel, wenn man nur die Summe der Valenzen Σv der einzelnen Elemente einsetzt. Jedoch ist auch die Art der Bindung von Bedeutung, indem beispielsweise $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ als vierwerthig, doppelt und dreifach gebundener Kohlenstoff als drei- bezw. zweiwerthig anzusehen ist. Wie Verfasser an einer gröfseren Tabelle beweist, ist die Constanz des Ausdruckes $\frac{\varrho}{T.\sum v}$ befriedigend. Für unorganische Verbindungen ist die Constante im Mittel = 1,340, für organische = 1,380. Berechnet man die Zahlen mit Hülfe der van't Hoff'schen Formeln aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, so erhält man ebenfalls befriedigende Uebereinstimmung. Die Constante ist dann = 1,333. Ausnahmen bilden das Menthol und die Ameisensäure, denen Verfasser deshalb eine andere Constitution zuzuschreiben geneigt ist. Wie ferner Schröder[1]) und Le Chatelier[2]) gezeigt haben, lassen sich auf ähnliche Weise auch die Schmelzpunkte von festen Lösungen im Voraus berechnen. Auch hier zeigt sich, wie in einer besonderen Mittheilung näher ausgeführt wird, gute Uebereinstimmung. Das Hauptergebnifs der aufgefundenen, vorläufig aber noch rein empirischen Gesetzmäfsigkeiten ist: Aequivalente Mengen der Elemente erleiden beim Uebergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand die gleiche Veränderung der Entropie. Die Gröfse $\frac{\varrho}{T}$ besitzt für Verbindungen additiven Charakter. Ferner folgt, dafs beim Schmelzen nicht eine Veränderung der molekularen Aggregate eintritt, sondern die einfachen Moleküle selbst durch Umlagerung den Uebergang in den flüssigen Zustand bedingen. *W. H.*

G. Massol. Allgemeine Betrachtungen über die Schmelzpunkte der Fettsäuren[3]). — Die Schmelzpunkte der Fettsäuren zeigen ein merkwürdiges Verhalten, indem jede Säure mit paarer Anzahl von Kohlenstoffatomen beträchtlich höher schmilzt als die vorhergehende unpaare Säure. Verbindet man die Schmelzpunkte der paaren und der unpaaren Säuren für sich, indem die Temperatur als Ordinate, das Molekulargewicht als Abscisse eingetragen wird, so erhält man für die normalen Säuren zwei über einander liegende, gleichgestaltete Curven, die für C_5 ein Minimum auf-

[1]) JB. f. 1893, S. 103. — [2]) JB. f. 1894, S. 114. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 865—870.

weisen, während in der oberen Curve C_4 und C_6 annähernd denselben Werth besitzen. Durch Interpolation läfst sich auf den weiteren Verlauf der Curven schliefsen und so bei höheren Säuren ein Anhalt gewinnen, welche Isomere die normale Verbindung darstellt. Neu bestimmt wurden die Schmelzpunkte der Propionsäure zu — 36,5°, der Valeriansäure zu — 58,5°, der Isovaleriansäure zu — 51°, der Isobuttersäure zu — 79°. Ueber die Lage der Schmelzpunkte der nicht normalen Säuren lassen sich allgemeine Regeln noch nicht aufstellen. Das Verhalten der Schmelzpunkte der normalen Säuren steht im Gegensatz zu ihren Dichten bezw. Siedepunkten, welche mit steigendem Molekulargewicht regelmäfsig ab- bezw. zunehmen. *W. H.*

H. le Chatelier. Ueber einige Schmelz- und Siedepunkte[1]). — Zur Aichung thermoelektrischer Pyrometer wird auch der Schmelzpunkt des Goldes (1045°) verwandt, trotzdem aus neuerer Zeit mehrere Bestimmungen vorliegen, die höhere Werthe ergeben. Es erschien wünschenswerth, falls diese Versuche genügende Sicherheit boten, den Werth 1045° eventuell durch einen anderen zu ersetzen. Bei keiner der bisherigen Bestimmungen war jedoch direct mit dem Luftthermometer gemessen worden, so dafs Fehler nicht ausgeschlossen waren. Verfasser versuchte durch Vergleich mit einigen Schmelz- und Siedepunkten von Metallen den Schmelzpunkt des Goldes zu controliren. Besonders geeignet erschien der Siedepunkt des Zinks, der in guter Uebereinstimmung von verschiedenen Autoren zu 930° angegeben wird. Da das Zink das Pyrometer angreift, wandte Verfasser den Kunstgriff an, die Drähte in Asbest zu hüllen und in ein einseitig geschlossenes Glasrohr zu bringen. Beim Erhitzen auf die Siedetemperatur des Zinks schmolz das Glas und hüllte die Drähte in einen Firnifs ein, der sie wenigstens während der Dauer des Versuches gegen die Zinkdämpfe schützte. Es wurden die Werthe für die Siedepunkte von Wasser, Naphtalin, Schwefel, Selen, Cadmium, Zink und Gold bestimmt und mit dem älteren Werth gute Uebereinstimmung gefunden. Die Ablesungen wurden direct oder auf photographischem Wege gemacht. Für den Schmelzpunkt des Goldes wurde einmal 1050 bis 1060°, mit einem anderen Pyrometer 1055 bis 1060° gefunden. Verfasser schliefst, dafs der bisherige Werth für den Schmelzpunkt des Goldes höchstens um 20° zu niedrig sein kann und wegen der Unsicherheit der Methoden bis auf Weiteres beizubehalten sei. *W. H.*

[1]) Compt. rend. **121**, 323—326.

John Mc Crae. Ueber Messung hoher Temperaturen mit dem Thermoelement und den Schmelzpunkt einiger anorganischer Salze [1]. — Verfasser hat die Schmelzpunkte anorganischer Salze mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement, das mit siedendem Schwefel und Diphenylamin geaicht war, bestimmt. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist annähernd der Temperatur proportional. Es wurden die Schmelzpunkte folgender Salze festgestellt:

Zinnchlorür . . .	603,25°	Natriumsulfat . .	885,2°
Jodnatrium . . .	694,7° (667,5°)	Kaliumcarbonat .	897,75° (897,3°)
Jodkalium	722,7° (677,8°)	Chlorbaryum . .	915,6° (941,1°)
Bromkalium . . .	745,5° (709,2°)	Kaliumsulfat . .	1058,9° (1166,1°)
Bromnatrium . .	761,1°	Alkoholflamme .	1488,0°
Chlorcalcium . .	802,15°	Bunsenflamme (blaue Spitze) .	1542,0°
Chlorkalium . . .	803,9°	Bunsenflamme heifsester Theil	1725,0°.
Chlornatrium . .	811,0°		
Chlorstrontium .	853,75°		
Natriumcarbonat .	867,35° (867,1°)		

Die Schmelzpunkte derselben Verbindungen verschiedener Darstellung sind etwas von einander verschieden. Die in Klammer beigegebenen Zahlen sind mit einem Thermoelement aus Platin-Platiniridium gemessen, dessen elektromotorische Kraft nicht proportional mit der Temperatur wächst. Zum Schlufs werden in einer Tabelle die Resultate verschiedener Beobachter zusammengestellt. *W. H.*

G. H. Bailey. Ueber die Verflüchtigung von Salzen während der Verdampfung [2]. — Auch anorganische Salze sind mit Wasserdampf etwas flüchtig. Verfasser hat die Flüchtigkeit der Alkalichloride näher untersucht und findet als untere Grenzwerthe für die Lösungen:

Chlorlithium . . .	0,1	norm. gehen	0,25	mg	über
" . . .	0,9	" "	2,45	"	"
Cäsiumchlorid . .	0,21	" "	2,40	"	"
" . .	1,70	" "	18,86	"	"
" . .	3,20	" "	43,50	"	"

Die Flüchtigkeit steigt proportional dem Molekulargewicht und der Concentration. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs bei der Verdampfung jede Möglichkeit eines mechanischen Mitreifsens von Salzpartikelchen ausgeschlossen war und das Destillat für sich condensirt und auf den Salzgehalt geprüft wurde. Auch die Flüchtigkeit der Salze selbst steigt proportional dem

[1] Ann. Phys. [N. F.] 55, 95—99. — [2] Chem. Soc. Ind. J. 14, 1020—1021.

Molekulargewicht, und es besteht die Proportion $\frac{m_1}{m} = \frac{W \cdot P}{W_1 \cdot P_1}$, worin m und m_1 die Mengen Salz und Wasser im Destillat, W und W_1 in der Lösung, P und P_1 die Tensionen des Salzes und des Wassers in der Lösung bei 100° bedeuten. *W. H.*

Ugo Alvisi. Beobachtungen über die Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Dichte flüssiger und fester Substanzen [1]). — Verfasser berechnet die Molekular- und Aequivalentvolume einer grofsen Anzahl von Halogeniden und findet, dafs drei Viertel der Aequivalentvolume der Chloride sehr nahe um 26 herum liegen, und ein noch gröfserer Theil für die Bromide um 32, für die Jodide um 38. Für die Fluoride liegt die Constante zwischen 10 und 20. *W. H.*

P. Villard. Ueber die Lösung fester Körper in Dämpfen [2]). — Verfasser erinnert daran, dafs die von ihm gemachten Beobachtungen über die Lösung von Jod in Kohlendioxyd zu den analogen Resultaten führen, wie sie Pictet bei Lösung von Alizarin in Alkohol erhalten hat. Erhitzt man eine Röhre, die fast das kritische Volumen Kohlensäure mit etwas Jod enthält, so ist der Dampf, der sich aus der gefärbten Flüssigkeit entwickelt, vollkommen farblos, während sich die violette Jodfärbung sofort in der ganzen Masse verbreitet, sobald man über die kritische Temperatur hinausgeht. Wenn man dagegen in das obere Ende der Röhre etwas Jod bringt, so lösen die ungefärbten Dämpfe etwas davon und werden violett. Die Färbung kann sogar intensiver werden als die der Flüssigkeit, wenn nicht in dieser sich das Jod im Ueberschufs befindet. Jedoch besteht, solange der kritische Punkt nicht erreicht ist, eine neutrale Zone oberhalb des Meniscus. Bei niederer Temperatur ist der gesättigte Dampf viel weniger gefärbt als die Flüssigkeit, erst beim kritischen Punkt tritt Gleichfärbung ein. Die Löslichkeit des Jods in der Flüssigkeit, die bei —40° sehr gering ist, steigt mit Erhöhung der Temperatur. Auch bei 20° ist die Kohlensäure gefärbt. Die Dämpfe brauchen also nicht gesättigt zu sein, um das Jod zu lösen. Es ist daher nicht nöthig, zur Erklärung der Lösung eines festen Körpers in einem Gas die Hypothese anzunehmen, dafs jenseits des kritischen Punktes noch Flüssigkeitsbläschen im Dampfe suspendirt seien. Zu erwähnen ist noch, dafs weder das Absorptionsspectrum des Dampfes noch der Flüssigkeit je die charakteristischen Streifen des gasförmigen Jods aufwies. *W. H.*

[1]) Gazz. chim. ital. **25**, I, 31—41. — [2]) Compt. rend. **120**, 182—184.

Th. Salzer. Ueber das Krystallwasser[1]). — Während Kosmann das Krystallwasser als „asylum ignorantiae“ überhaupt aus der Wissenschaft entfernt wissen will, sucht Verfasser zu erweisen, daſs das Krystallwasser direct für das Zustandekommen gewisser Verbindungen unentbehrlich sei. Bildet eine zweibasische Säure mit einem zweiwerthigen Metallatom unter Ringschlieſsung ein Salz, so herrscht in dem Molekül eine gewisse Spannung, die unter Umständen die Krystallbildung verhindern könnte. Diese Spannung soll durch dazwischentretende Moleküle Krystallwasser aufgehoben werden. Bei so groſser Spannung, daſs überhaupt keine Salzbildung stattfinden könnte, tritt das Wasser als „Halhydratwasser“ ein. Aus der Auffassung des Verfassers folgt die weitere Regel: Die Zahl der Wassermoleküle in neutralen zweiwerthigen Metallsalzen von zweibasischen organischen Säuren wächst mit der räumlichen Entfernung der beiden Carboxyle von einander. Z. B. bindet p-phtalsaures Calcium mehr Wasser als die o-Verbindung. Calciumoxalat hat 1, Malonat 2, Succinat 3, Glutarat 4 Mol. Krystallwasser, während das adipinsaure Salz in Folge der gröſseren Nähe der Carboxylgruppen, die aus der leichten Anhydridbildung folgt, wieder nur 1 Mol. enthält. Die maleïnsauren Salze krystallisiren schwierig und nur mit wenig oder ohne Wasser, die fumarsauren Salze enthalten stets 3 Mol. An einer weiteren Reihe von Beispielen wird gezeigt, daſs die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, abhängig ist von der Raumerfüllung der betreffenden Complexe. *W. H.*

W. Müller-Erzbach. Ueber den Dampfdruck des durch Kupfervitriol und durch Chlorbaryum gebundenen Wassers[2]). — Der Dampfdruck wässeriger Salzlösungen läſst sich bestimmen durch Vergleichung des Gewichtsverlustes, den die Lösung und andererseits reines Wasser in einer durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Atmosphäre erleiden. Das Gleiche gilt für die Tension des Krystallwassers in festen Hydraten, wie Glaubersalz und Natriumphosphat. Die erhaltenen Werthe stimmen mit den auf statischem Wege erhaltenen gut überein. Eine Ausnahme bilden nur das Kupfersulfat und Chlorbaryum, die nach der dynamischen Methode zu kleine Zahlen ergaben. Die Annahme, daſs der Fehler darauf beruhe, daſs nicht die Tension des gesammten Hydrates, sondern nur des an der Oberfläche befindlichen gemessen wurde, erwies sich als nicht stichhaltig. Dies ging schon daraus hervor, daſs das Zerpulvern des Salzes ohne Einfluſs auf die Resultate

[1]) Ber. 28, 2033—2036. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 446—458.

war. Die Versuche mit Kupfersulfat und Chlorbaryum wurden in der Weise wiederholt, dafs die festen Verbindungen und Wasser im luftverdünnten Raume über concentrirte Schwefelsäure gebracht wurden und der Gewichtsverlust bestimmt wurde. Dabei ergab sich beim Kupfervitriol die merkwürdige Thatsache, dafs chemisch nicht unterscheidbare Proben durchaus verschiedenes Verhalten in der Geschwindigkeit der Einstellung der Maximaltension aufwiesen. Die Unterschiede konnten aufgehoben werden durch Anwendung sehr viel mal gröfserer Mengen des festen Vitriols. Während ein Präparat, das Spuren von Zink enthielt, bereits nach kurzer Zeit den Maximalwerth der Dampfspannung erreichte, bedurfte es bei einem anderen einer Menge, deren Wassergehalt die in 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verdunstende Quantität Wasser um das 37 fache übertraf. War die Maximaltension einmal erreicht, so blieb sie constant (etwa 0,25), bis zwei Moleküle Krystallwasser fortgegangen waren. Sodann sank die Spannung plötzlich auf 0,11. Es ergab sich also ein Unterschied in dem Verhalten der einzelnen Wassermoleküle. In analoger Weise wurde der relative Dampfdruck des im Chlorbaryum gebundenen Wassers zu 0,14 bei 14° ermittelt. Die so erhaltenen Resultate stimmen jetzt gut mit den nach der statischen Methode gefundenen Zahlen überein, indem das Salz mit einer verdünnten Schwefelsäure bestimmter Concentration derart in das Gleichgewicht gebracht wurde, dafs es in einer durch die betreffende Säure feucht gehaltenen Atmosphäre weder eine Zu- noch eine Abnahme des Gewichtes erfuhr. *W. H.*

H. Lescoeur. Untersuchungen über die Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbindungen. VIII[1]). — Nachdem früher die Sulfate von Natrium, Calcium, Magnesium, Zink und Kupfer untersucht sind, theilt Verfasser in der vorliegenden Arbeit die Resultate bei den Sulfaten des Lithium, Cadmium, Mangan, Kobalt, Nickel, Eisen und Uran mit. Für die Darstellung der Salze ist die Verwendung von genau neutralen Lösungen erstes Erfordernifs, da selbst geringe Mengen freier Schwefelsäure die Salze verändern. Es werden nämlich die Sulfate des Kaliums und Ammoniums in die entsprechenden Bisulfate verwandelt, während die höheren Hydrate der Sulfate des Zink, Cadmium, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt und Uran sämmtlich in die Monohydrate übergeführt werden. Die einzige Ausnahme bildet das Natriumsulfat, dessen Monohydrat nicht erhalten werden konnte, dagegen

[1]) Ann. chim. phys. [7] 4, 213—214.

konnte bei dem Magnesium entgegen einer früheren Beobachtung dieselbe Hydratationsstufe isolirt werden. Das letzte Molekül Wasser entweicht verhältnifsmäfsig schwer, beim Calcium und Lithium bei 100°, Cadmium und Kupfer bei 160°, während die übrigen Sulfate erst bei höherer Temperatur dissociiren. Deshalb hatte Graham bereits 1 Mol. Wasser bei den Sulfaten von den anderen unterschieden und als Salzhydratwasser besonders bezeichnet. Von anderen Hydraten beginnt das Halbhydrat des Calciumsulfates sich erst bei 100° zu zersetzen, das Trihydrat des Kupfersulfates besitzt bei 100° eine Tension von 525 mm. Die Beobachtung von Baubigny u. Péchard, dafs die Verwitterungsgeschwindigkeit im Vacuum gröfser ist für die Sulfate, die etwas freie Schwefelsäure enthalten, als für die aus neutraler Lösung gewonnenen, erklärt sich durch die erwähnte Wirkung der Schwefelsäure. Die zuerst festen Krystalle zerfallen unter Bildung der Monohydrate und verwittern in Folge der gröfseren Oberfläche leichter. Die Maximaltensionen der gesättigten Lösungen liegen bei 20° zwischen 10,8 und 15,3 mm, sind also sehr hoch. Die Feuchtigkeit, die die Salze oft zurückhalten, rührt von der Gegenwart der freien Schwefelsäure her. *W. H.*

Paul Sabatier. Ueber Hydrate von Metallchloriden. Antwort an Herrn Lescoeur[1]). — In Erwiderung auf die Einwände von Lescoeur[2]) theilt Verfasser neue Untersuchungen über den Wassergehalt des Eisenchlorürs und Kupferchlorids mit. Eisen wurde in reiner Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von Eisen im Wasserstoffstrome gekocht. Die filtrirte blafsgrüne Lösung schied nach dem Erkalten in einer Kohlensäureatmosphäre Krystalle aus, die bei verschiedenen Analysen sehr nahe auf die Formel des Tetrahydrates stimmende Werthe ergab. Die Abweichungen dürften von eingeschlossenem Wasser herrühren. Die molekulare Lösungswärme betrug bei 14° 2,7 Cal., während Thomsen den Werth 2,8 gefunden hatte. Das von Lescoeur beschriebene Hexahydrat konnte nicht erhalten werden. Für das Kupferchlorid, das durch Verwittern aus dem grünen Hydrat resultirte (in der Kälte bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, in der Wärme unter 80°), hatte Lescoeur die Formel des Monohydrates aufgestellt, während das Salz sonst für wasserfrei angesprochen worden war und unter dieser Voraussetzung sogar zur Bestimmung der Lösungs- und Bildungswärme der Verbindung angewandt wurde. Das Hydrat wurde im trockenen Salzsäure-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 597—601. — [2]) JB. f. 1894, S. 93.

strome auf 150° erhitzt und ging dabei in braunes Salz über, das sich als rein erwies und nach der Analyse wasserfreies Kupferchlorür darstellte. Auch unter den von Lescoeur angegebenen Versuchsbedingungen ergab sich stets sehr annähernd wasserfreies Salz. Die Lösungswärme des Anhydrides in Wasser betrug in Uebereinstimmung mit den früheren Bestimmungen im Mittel 11 Cal. *W. H.*

N. Kurnakow. Ueber den Einflufs der Hydratation auf die Löslichkeit [1]). — Aus der von Le Chatelier und van't Hoff hergeleiteten Beziehung zwischen Löslichkeit S und Lösungswärme Q eines Salzes:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{S}{ART^2} Q$$

läfst sich folgern, dafs im Gebiete des stabilen Gleichgewichtes Verbindungen mit einer geringeren Anzahl von Krystallwassermolekülen bezw. die wasserfreien Salze löslicher sein müssen als die höheren Hydrate. Dies ist auch thatsächlich bei allen einfachen Salzen gefunden worden. Jedoch behält die Regel bei den zusammengesetzten Metallbasen nicht mehr ihre Gültigkeit. So sind die Halogenide und Nitrate der wasserhaltigen Roseopentaminsalze von Kobalt, Chrom, Iridium und Rhodium $MX_3 . 5 NH_3 . H_2O$ viel leichter löslich als die entsprechenden anhydrischen Purpureosalze $MX_3 . 5 NH_3$, soweit darüber bisher Beobachtungen vorliegen. Analoges gilt für gewisse Tetrammin- und Triamminsalze. Bezüglich der Rolle, die das Wasser in diesen Verbindungen spielt, ist aber hervorzuheben, dafs mit der Hydratbildung auch beträchtliche Unterschiede im chemischen Verhalten, so in der Beweglichkeit des Säurerestes, parallel gehen, so dafs das Wasser mit dem Constitutionswasser, z. B. der Phosphorsäure, zu vergleichen wäre. Andererseits findet jedoch die Anhydridbildung aus dem Hydrate und der umgekehrte Vorgang aufserordentlich leicht statt, so dafs in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Körpern ähnlich dem zwischen Lactonen und Oxysäuren beobachteten anzunehmen ist. In den Fällen, in denen es gelingt, die den Anhydriden entsprechenden Lösungen zu erhalten, ohne dafs also Hydratation eintritt, zeigt sich nun, dafs stets, ebenso wie bei den Metallammoniaksalzen, die Abspaltung des Wassers die Löslichkeit der Substanz in Wasser vermindert und umgekehrt. Verfasser führt hierfür eine grofse Reihe von Beispielen aus der anorganischen und organischen Chemie an, von letzterer vor Allem die Lactone und Säureanhydride. Bei der Abspaltung des Wassers wird Wärme

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 103—114.

gebunden. Es handelt sich hier um Substanzen, bei denen die Hydratation Aenderungen im chemischen Verhalten bedingt, bei denen das Wasser also als Constitutionswasser vorhanden ist. Jedoch giebt es auch hier wieder einige Ausnahmen, die also der oben erwähnten Regel Folge leisten. Die leichte Umwandelbarkeit der Roseo- in die Purpureosalze führt zu der Annahme, dafs in den Lösungen der ersteren der labile Theil der Curven bei Temperaturen oberhalb des Uebergangspunktes vorliegt. Vielleicht bedingt das Constitutionswasser eine besondere Trägheit des Systems, so dafs die labilen Zustände leichter realisirbar sind. Thatsächlich sind z. B. die Verhältnisse zwischen dem Roseokobaltpentaminchlorid und dem Purpureosalze ganz analog denen, die in einer labilen übersättigten Lösung eines höheren Hydrates gegenüber einem niederen vorliegen. Der Uebergangspunkt müfste demnach bei einer tieferen Temperatur liegen. Verfasser hat u. a. für die beiden soeben erwähnten Salze die Löslichkeitscurven festgestellt. Es zeigte sich der Erwartung entsprechend, dafs die die Löslichkeit des Roseosalzes darstellende Gerade bedeutend steiler verläuft als die des Purpureosalzes. *W. H.*

C. E. Linebarger. Ueber die Anwendung des Schroeder-Le Chatelier'schen Löslichkeitsgesetzes auf Lösungen von Salzen in organischen Flüssigkeiten [1]). — Schroeder und Le Chatelier leiteten unabhängig von einander die Regel ab, dafs bei gleichen Intervallen von der Schmelztemperatur verschiedene Körper in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Löslichkeit besitzen. Schroeder untersuchte die Löslichkeit von verschiedenen organischen Substanzen in verschiedenen organischen Solventien und fand die Regel gut bestätigt. Nur in Alkohol wurden andere Werthe erhalten, die aber auf Associationserscheinungen zurückzuführen sind. Le Chatelier untersuchte Lösungen anorganischer Salze in geschmolzenen anorganischen Salzen. Wie Verfasser an der Hand der Bestimmungen der Löslichkeit von anorganischen Salzen in organischen Lösungsmitteln nachweist, ist die Regel keiner gröfseren Verallgemeinerung fähig, sondern auf Stoffe von ähnlicher Constitution beschränkt. Da als Lösungsmittel die Alkohole von vornherein wegen eventueller Associationsvorgänge auszuschliefsen waren, ist das vorliegende Material sehr gering. Es besteht nur aus den Löslichkeitsbestimmungen des Sublimates in einer Reihe von Estern (Étard), der Quecksilberhalogenide in Schwefelkohlenstoff und des Cadmium- und Quecksilberchlorides,

[1]) Sill. Am. J. [3] 49, 48—53.

sowie des Sibernitrates in Benzol (Arctowski). Jedenfalls geht aber schon aus den wenigen Zahlen mit Sicherheit hervor, dafs die Schroeder-Le Chatelier'sche Regel für die Lösungen anarganischer Salze in organischen Flüssigkeiten nicht gilt. *W. H.*

G. Bodländer. Ueber die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol[1]). — Wie Verfasser früher zeigte[2]), läfst sich die Löslichkeit gewisser, in Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Verbindungen in Gemischen von Wasser und Alkohol durch die Formel ausdrücken: $\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = const.$ W bedeutet das Gewicht Wasser, S das Gewicht gelöster Substanz in 100 ccm der Lösung. Holleman und Antusch[3]) haben in drei Fällen die Formel geprüft und unbefriedigende Resultate erhalten. Verfasser weist nach, dafs die gewählten Beispiele zur Prüfung durchaus ungeeignet waren. Die Abweichungen beim Trinitrobenzol liegen nach beiden Seiten der Constanten hin und sind wohl durch Versuchsfehler zu erklären, da die Löslichkeit der Substanz sehr gering ist. Das Benzamid ist nicht, wie verlangt, nur in einem der beiden Lösungsmittel, sondern in Wasser und in Alkohol löslich. Das Alanin ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Für W mufs also das Gewicht Wasser eingesetzt werden, während Holleman und Antusch das in 100 ccm der Lösung enthaltene Gewicht Alkohol zur Berechnung anwandten. Man erhält dann in der That eine annähernde Constanz des Ausdruckes. Das Gleiche gilt für die übrigen Versuchsreihen Holleman's und Antusch's, so dafs der obige Ausdruck als Annäherungsformel sehr wohl zu brauchen ist. *W. H.*

Victor Gordon. Ueber die Absorption des Stickoxyduls in Wasser und in Salzlösungen[4]). — Setschenow[5]) hat die Absorption der Kohlensäure in Salzlösungen untersucht und dabei gewisse Gesetzmäfsigkeiten gefunden. Da es nicht ausgeschlossen erschien, dafs bei den Versuchen die Kohlensäure auch chemisch auf die betreffenden Salze einwirken könnte, wurden analoge Versuche mit einem indifferenten Gase, dem Stickoxydul, angestellt. Zur Untersuchung gelangten je drei bis vier Lösungen verschiedener Concentration von folgenden Salzen: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium, Kalium-, Natrium-, Lithium- und Magnesiumsulfat, Chlorcalcium und Chlorstrontium. Jede Lösung

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 729—730. — [2]) JB. f. 1891, S. 200. — [3]) JB. f. 1894, S. 135. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 1—16. — [5]) JB. f. 1892, S. 208.

wurde bei den fünf Temperaturen 22,3°, 18,6°, 15,1°, 11°, 8,1° untersucht. Die Bestimmungen wurden im Ostwald'schen Absorptiometer ausgeführt. Controlversuche über die Absorption des Stickoxyduls in reinem Wasser führten zu ähnlichen Zahlen, wie sie Bunsen erhalten hatte. Es zeigte sich, dafs die Erniedrigung des Absorptionscoëfficienten zu der Anzahl der in der Volumeneinheit der Lösung vorhandenen Salzmolekeln M in der Beziehung steht: $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = const.$, wobei α den Absorptionscoëfficienten in Wasser, α_1 den in der betreffenden Salzlösung bezeichnet. Die Constante steigt mit sinkender Temperatur. Sie ist ferner für die Salze zweibasischer Säuren mit zweiwerthigen Metallen annähernd doppelt so grofs, wie für die Salze einbasischer Säuren mit einwerthigen Metallen. Auch die von Steiner[1]) gefundenen Absorptionscoëfficienten bestätigen obige Formel. *W. H.*

Louis Bruner. Ueber die Löslichkeit überschmolzener Flüssigkeiten[2]). — Nach Walker[3]) zeigt die *Löslichkeitscurve* eines festen Körpers einen Knick an *der* Stelle, wo die Schmelztemperatur liegt. Es schneiden sich hier also die Löslichkeitscurven des festen und des flüssigen Körpers. Nach van 't Hoff läfst sich hieraus schliefsen, dafs unterhalb dieses Schmelzpunktes die Löslichkeit des flüssigen (überschmolzenen) Körpers *gröfser* ist, als die der festen Substanz. Diese Folgerung prüfte der Verfasser an Lösungen von festem und überschmolzenem Natriumthiosulfat in wässerigem Alkohol und er fand eine völlige Bestätigung der Theorie. Diese Versuche sind ein Beweis dafür, dafs zwei Stoffe (fester und überschmolzener Körper), die nicht einander im Gleichgewicht stehen, auch nicht gegen eine dritte Substanz (Lösung) identische Gleichgewichtsbedingungen zeigen können. *Kpl.*

Feste Lösungen. Suspensionen.

J. W. Retgers. Beiträge zur Kenntnifs des Isomorphismus. XI[4]). — XXIX. *Ueber chemische Verbindungen isomorpher Körper* (Fortsetzung). — In der vorhergehenden Mittheilung[5]) hat Verfasser die Regel aufgestellt, dafs isomorphe Mischung und chemische Bindung sich gegenseitig ausschliefsen, und zunächst in den Reihen

---

[1]) JB. f. 1894, S. 131. — [2]) Compt. rend. 121, 59—60. — [3]) JB. f. 1890, S. 279. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 577—644, 654—658. — [5]) JB. f. 1894, S. 109.

der Alkalien und Erdalkalien, sowie des Magnesiums den Nachweis geführt, dafs die in der Literatur vorhandenen Fälle, die als Ausnahmen aufzufassen wären, in Wahrheit auf Irrthümern beruhten. Die diesbezüglichen Untersuchungen wurden fortgesetzt, und vorliegende Abhandlung enthält 1. einige weitere Beispiele von Mischungen von Vitriolen der Magnesiumreihe, 2. die Mischungsverhältnisse des Cadmiumsulfates zu den Sulfaten der Magnesiumreihe und 3. die übrigen in der Literatur vorkommenden Beispiele angeblicher Verbindungen isomorpher Körper. Ad 1. In derselben Weise wie früher wurde die isodimorphe Mischungsreihe Nickelsulfat-Eisensulfat untersucht, indem die gesättigten Lösungen der Salze dargestellt und in den Verhältnissen 9:1, 8:2, .., 1:9 gemischt wurden, so dafs aufser den Endgliedern immer aus neun Lösungen Mischkrystalle erhalten wurden. Die Reihe ist isodimorph, da die Endglieder gleichen Krystallwassergehalt, aber verschiedene Krystallform besitzen. Die Mischkrystalle waren bei einem Gehalt bis zu 21,10 Proc. $FeSO_4 + 7 H_2O$ dunkelgrün und rhombisch (entsprechend dem reinen Nickelsulfat $NiSO_4 + 7 H_2O$), bei einem Gehalt von 49,63 Proc. $FeSO_4$ an blafsgrün und monoklin (entsprechend dem reinen Eisenvitriol). Der Combination Eisenvitriol-Kupfervitriol analog ist die Reihe Eisenvitriol-Manganvitriol ($FeSO_4 + 7 H_2O$, $MnSO_4 + 5 H_2O$). Die manganreichen Krystalle erwiesen sich als blafsrothes, triklines Pentahydrat bei einem Gehalt von 92,62 Proc. Manganvitriol ab, die eisenreichen als blafsgrünes, monoklines Heptahydrat bis zu einem Gehalt von 72,60 Proc. $MnSO_4$. Die Analysen wurden durch Titration des Ferrosulfates mit Permanganat ausgeführt. Besonderes Interesse bot die Combination Kupfervitriol-Manganvitriol. Da beide Salze Pentahydrate bilden und in der Krystallform die gröfste Aehnlichkeit besitzen, war eine vollständig isomorphe Mischungsreihe zu erwarten. Statt dessen zeigte sich, dafs nur die Anfangs- und Endglieder mit einem Gehalt bis zu 2,18 Proc. bezw. von 91,05 Proc. Kupfervitriol ab trikline Mischkrystalle bilden, die den reinen Sulfaten entsprechen. Dagegen treten in der Mitte bei einem Gehalt von 5,11 bis 38,52 Proc. Kupfersalz monokline Krystalle eines Heptahydrates auf, die mit dem Eisenvitriol isomorph sind. Die Analyse wurde durch Reduction des Kupfersulfates zu metallischem Kupfer mittelst reinen Zinks angestellt. Es folgt eine Zusammenstellung der Literatur über die Vitriole. Ad 2. Das Cadmium wird auch in isomorpher Hinsicht stets zu den Elementen der Zinkreihe gezählt (Mg, Zn, Fe, Mn, Co, Ni, Cu), trotzdem ein positiver Beweis dafür noch nicht erbracht ist. Im Gegentheil deutet eine Reihe von Thatsachen

mehr auf eine Zugehörigkeit des Elementes zur Baryumreihe hin, indem z. B. das Chlorid entsprechend dem Baryumchlorid mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. Deshalb untersuchte Verfasser auch Verbindungen von Cadmiumsalzen, in erster Linie des Sulfates. Der Wassergehalt des schwefelsauren Cadmiums wird zu $2^2/_3$ Mol. angegeben. Jedoch liegen die gefundenen Zahlen stets näher an $2^3/_4$, also zwischen $2^2/_3$ und 3 Mol., so dafs Verfasser sich für die Annahme eines Trihydrates entscheidet, das mit entsprechenden Verbindungen der Elemente der Magnesiumreihe verglichen wird. Bisher sind solche Trihydrate noch bei dem Kupfer, Eisen und Mangan bekannt. Die Untersuchung der Combination $CdSO_4 . 3H_2O$ und $FeSO_4 . 7H_2O$ ergab eine einfache isodimorphe Mischungsreihe ohne weitere Complicationen: Bis zu 0,26 Proc. Eisensulfat farbloses Trihydrat, von 51,08 Proc. Ferrosalz ab blafsgrünes Heptahydrat. Analog verhielt sich die Reihe Cadmiumsulfat-Kupfervitriol. Auch hier ergaben sich nur die beiden Typen: bis zu 0,55 Proc. Kupfersulfat farbloses, monoklines Trihydrat, von 98,29 Proc. Kupfersulfat ab blaues, triklines Pentahydrat. Zwischenliegende Hydrate wurden nicht beobachtet. Aus dem Auftreten dieser isomorphen Mischungen folgt unzweideutig die Zugehörigkeit des Cadmiums zur Magnesiumreihe auch in isomorpher Beziehung. Ad 3. Von anderen Ausnahmen der Regel, dafs Isomorphismus und chemische Bindung einander ausschliefsen, kommen vor allem die Halogene in Betracht. Verfasser theilt die Verbindungen der Halogene in drei Classen ein: 1. die Verbindungen der Halogene unter einander, 2. die Doppelhalogenide der Metalle und Metalloide, wie das Zinnchlorojodür $SnClJ$ oder das Phosphorchlorobromid PCl_3Br_2, und 3. die Additionsproducte, wie die Alkalitrihalogenide, z. B. $KCl . Br_2$. Was die erste Classe anbetrifft, so können in der That Verbindungen vorliegen. Denn der Isomorphismus tritt öfters auf, je complicirter die Verbindungen sind. So sind Kalium- und Natriumalaun isomorph, während in den einfacheren Verbindungen kein Isomorphismus zwischen Kalium- und Natriumsalzen mehr vorhanden ist, dagegen wohl chemische Bindung eintritt. Ebenso kann man sich vorstellen, dafs in gewissen Fällen einfache Verbindungen noch isomorph sind, dagegen nicht mehr die Elemente selbst, diese also noch Verbindungen eingehen können. Dies ist wohl bei den Halogenen der Fall. Die Classe 2 dagegen repräsentirt nach Ansicht des Verfassers nur Mischungen, indem beispielsweise das Zinnchlorobromid, $SnCl_2Br_2$, sich verhält wie eine Mischung von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid. Classe 3 stellt Verbindungen des Alkalihalogenides

12*

mit zwei Atomen des freien Halogens dar. In analoger Weise interpretirt der Autor noch alle übrigen Ausnahmen seiner Regel, vor allem Schwefel- und Selenverbindungen und die „Doppelsalze" zwischen Ferri- und Aluminium- bezw. Chromverbindungen als isomorphe Mischungen. — XXX. *Die Bedeutung der Aetzmethode für das Studium des Isomorphismus.* Verfasser empfiehlt die Anwendung der Aetzmethode, die zur Erkennung von wahrem Isomorphismus gut verwendet werden kann. Beispielsweise ergab sich das Fehlen des Isomorphismus zwischen Chlorkalium und Chlornatrium in klarer Weise aus den Aetzfiguren. Es wird eine grofse Reihe von Beispielen discutirt, bei denen die Aetzmethode gute Dienste leisten könnte, besonders die Pyroxen- und Olivingruppe. Für erstere wird folgendes neue Schema vorgeschlagen:

A. Einfache Bisilicate der Magnesiummetalle (Mg, Fe, Mn) und ihre isomorphen Mischungen:
  a) Rhombische: $MgSiO_3$ (Enstatit); $(Mg,Fe)SiO_3$ (Bronzit, Hypersthen).
  b) Monokline: $FeSiO_3$ (künstlich: Eisenschlacke).
  c) Trikline: $MnSiO_3$ (Rhodonit); $(Mn, Fe)SiO_3$ (manganreiche Eisenschlacke).

B. Einfache Bisilicate der Calciummetalle (Ca, Sr, Ba, Pb):
  d) Monokline: $CaSiO_3$ (Wollastonit).

C. Doppelsilicate und ihre isomorphen Mischungen:
  e) Monokline: $CaMgSi_2O_6$ (Diopsid); $CaFeSi_2O_6$ (Hedenbergit); $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ (Salit, Malakolit).
  f) Trikline: $CaMnSi_2O_6$ (Bustamit); $Ca(Mn,Fe,Mg,Zn)Si_2O_6$ (Pajsbergit, Fowlerit).

Analog ist auch in der Olivinreihe das Doppelsalz von den einfachen Salzen zu trennen. Die äufsere Aehnlichkeit zwischen Monticellit ($CaMgSiO_4$) und Olivin ($[Mg,Fe]_2SiO_4$) ist nur morphotropischer Art. Aehnlich liegen die Verhältnisse in der Zirkon-Rutilgruppe. Gut untersucht in Bezug auf die Aetzfiguren sind bisher folgende Classen, in erster Linie von Baumhauer: 1. die Gruppe der Alaune. Hierbei zeigen der Kaliumaluminium-, Kaliumeisen-, Kaliumchrom-, sowie der Thalliumaluminiumalaun fast identische Aetzfiguren. 2. Die Gruppe der regulären Nitrate von Baryum, Strontium, Blei. Auch hier zeigten sich sehr ähnliche Aetzfiguren. Ebenso 3. bei der Gruppe der Calcium- und Strontiumhyposulfate. 4. Die monoklinen Doppelsulfate des Kaliums bezw. des Ammoniums und des bivalenten Eisens bezw. Nickels bezw. Magnesiums, ebenso wie deren Mischkrystalle er-

gaben ähnliche Aetzfiguren. 5. Ebenso verhielten sich das Monokalium- bezw. -ammoniumphosphat bezw. Arseniat. 6. Magnesium- und Ferrocarbonat zeigen Aehnlichkeit in den Aetzfiguren, nicht jedoch mit Dolomit und Calcit. Sie wurden mit Salzsäure geätzt, während für die vorhergehenden Gruppen Wasser angewandt wurde. 7. Die Glieder der Spinellgruppe und 8. die Glieder der Apatitgruppe erwiesen sich auf Grund des gleichen Kriteriums als isomorph. Immerhin ist zu erwähnen, dafs isomorphe Körper nicht immer gleiche Aetzfiguren ergeben müssen. Denn das Zustandekommen derselben beruht auf verschiedener Löslichkeit in verschiedenen Richtungen. Da zwei echt isomorphe Körper nicht gleich löslich zu sein brauchen, kann es auch vorkommen, dafs das Löslichkeitsverhältnifs nach zwei Richtungen hin ein anderes wird. Dagegen werden sogenannte „Verzerrungen“ einen Geübteren in seinen Schlüssen nicht irreleiten können. Aus den bisherigen Untersuchungen ergiebt sich für die Anwendung der Aetzmethode auf Feststellung des Krystallsystems bezw. des Hemiëdriegrades der Satz: Wenn auch verschiedene Aetzmittel verschiedene Aetzfiguren an derselben Substanz geben, so sind die Symmetrieverhältnisse der einzelnen Figuren doch in Uebereinstimmung mit denen des Krystalles selbst. Wie die Aetzfiguren krystallonomisch zu deuten sind, ist eine noch unaufgeklärte Frage. Nur so viel ist sicher, dafs die Figur sowohl von der inneren Structur des Krystalles wie von der Natur des Aetzmittels abhängt. An Stelle der Aetzfiguren kann man in einzelnen Fällen wohl auch die sogenannten „Brewster'schen Lichtfiguren“ zur Erkennung des Isomorphismus verwenden, die man erhält, wenn man Licht von einem geätzten Krystalle reflectiren läfst. Die Symmetrieverhältnisse der aus mehreren Strahlen bestehenden Lichtfigur entsprechen vollständig der Aetzfigur, also auch der Symmetrie des Krystalles selbst. — XXXII. *Das Gesetz von Buys-Ballot.* Die Regel, dafs ein Krystall einen um so höheren Symmetriegrad besitzt, je einfacher seine chemische Zusammensetzung ist, ist bereits 1846 von Buys-Ballot (Pogg. Ann. 67, 433) in seiner „Notiz über die Abhängigkeit der Krystallform der Mineralkörper von den zusammensetzenden Atomen“ nachgewiesen worden. Wenn auch die Behauptungen dieses Forschers im Einzelnen nicht streng aufrecht zu erhalten sind, so ist doch der Gedanke einer solchen Abhängigkeit von ihm zuerst ausgesprochen worden. Verfasser schlägt deshalb vor, obige Regel als das „Gesetz von Buys-Ballot“ zu bezeichnen. (Der Name ist „Beus-Ballot“ auszusprechen.)

W. H.

F. W. Küster. Ueber das Wesen isomorpher Mischungen [1]). — Ambronn und Le Blanc sind durch gewisse Beobachtungen an Mischkrystallen von Baryumnitrat und Bleinitrat zu dem Schlusse gekommen, dafs es unzulässig sei, von isomorphen Mischungen zu sprechen, sofern man damit eine molekulare Durchdringung andeuten will, dafs vielmehr stets nur isomorphe Gemenge vorliegen. Dagegen ist einzuwenden, dafs Mischkrystalle einheitliche Brechungsexponenten und continuirlich sich ändernde optische Axenwinkel, vor allem aber durchaus einheitliche Schmelzpunkte besitzen, die sich scharf berechnen lassen und oft bis 50° höher liegen als die der niedriger schmelzenden Componente. Bringt man Mischkrystalle von Blei- und Baryumnitrat im Thermostaten in eine gesättigte Lösung von Baryumnitrat, so wird das Bleisalz herausgelöst und es bleibt ein „Gerüst" von Baryumsalz zurück. Ambronn und Le Blanc schliefsen daraus, dafs dies Gerüst bereits von Anfang an vorhanden gewesen sein mufs. Dem gegenüber betont Verfasser, dafs auch bei molekularer Durchdringung dasselbe eintreten mufs. Es gehen zunächst beide Salze in Lösung, da diese aber dann für das Baryumnitrat übersättigt ist, scheidet sich das feste Salz in Berührung mit dem noch unversehrten Krystalle an den gleichen Stellen wieder ab. Da die Gegenwart des Bleinitrates die Löslichkeit des Baryumsalzes herabdrückt, wird sich noch mehr von diesem Salze abscheiden und das „Gerüst" daher mehr Baryumnitrat enthalten als der ursprüngliche Krystall. Wird schlecht gekühltes und deshalb anisotropes Glas zerkleinert, so sind die Splitter isotrop. Dagegen zeigen auch die kleinsten Bruchstückchen doppelt brechender Mischkrystalle noch Doppelbrechung, während für den Fall eines mechanischen Gemenges auch isotrope Theilchen zu erwarten wären. Die Doppelbrechung auch der kleinsten Splitter ist dann vielleicht auf molekulare Spannung zurückzuführen, wie sie für den Fall molekularer Durchdringung bereits von Brauns [2]) theoretisch entwickelt worden ist. *W. H.*

Felice Garelli. Ueber feste Lösungen nicht isomorpher Substanzen [3]). — Der Isomorphismus bezw. die grofse Aehnlichkeit in der Krystallform bei einigen Verbindungen, die anomale Gefrierpunktserniedrigungen gaben, legten den Gedanken nahe, dafs die Krystallform die Bedingung für die Existenz solcher Anomalien bilde. Auf Veranlassung des Verfassers hat Negri die

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 525—528. — [2]) N. Jahrb. f. Min. **2**, 107. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **4**, II, 294—302.

Krystallformen einiger solcher Körper untersucht, aber keinen Isomorphismus gefunden. Verfasser glaubte trotzdem, dafs die beobachteten Anomalien durch Zusammenkrystallisiren bedingt seien, da die Annahme, dafs die analoge chemische Constitution die Ursache sei, nicht die Unterschiede zwischen ortho-, meta- und para-Verbindungen erklären konnte. In der That gelang es ihm, ein Zusammenkrystallisiren von Benzoësäure und Salicylsäure nachzuweisen, indem er unter Anwendung des von Bijlert angegebenen Kunstgriffes als dritte indifferente Substanz Anthracen hinzufügte. Man kann also die Anomalien durch die Bildung fester Lösungen erklären, auch wenn die Componenten mit einander nicht isomorph sind. *W. H.*

Felice Garelli. Ueber einige neue Ausnahmen vom Gefrierpunktsgesetz [1]). — Entsprechend der früher aufgestellten Regel verhält sich Naphtalin, Pyrrol und Piperidin in p-Xylol normal, während α-α-Dimethylpyrrol und α-α-Dimethylthiophen Anomalie zeigen. Auch α-α-Dithiënyl ist in Diphenyl anormal, in Benzol dagegen normal. In Resorcin, dessen Constante zu 65 bestimmt wird, verhält sich Brenzcatechin normal. *W. H.*

E. Paternò. Ueber das kryoskopische Verhalten von Substanzen mit ähnlicher Constitution wie das Lösungsmittel [2]). — Entgegen der Regel von Garelli findet Verfasser, dafs das Phenol sowohl in Benzol als auch in p-Xylol das gleiche abnorme Verhalten aufweist, ebenso aber auch das p-Xylenol, während man vermuthen sollte, dafs das Phenol in Benzol und das p-Xylenol in p-Xylol eine gröfsere Anomalie zeigen sollte als in dem anderen Lösungsmittel. Dagegen entsprechen der erwähnten Regel die Versuche, die ergeben, dafs Phenol in Diphenylmethan sich normal verhält, Benzylphenol dagegen im gleichen Lösungsmittel anormal. Verfasser hält das bisherigen Thatsachenmaterial noch nicht für vollständig genug, um die Garelli'sche Regel zu verallgemeinern. *W. H.*

Felice Garelli. Ueber das kryoskopische Verhalten von Substanzen mit ähnlicher Constitution wie das Lösungsmittel [3]). — Entgegnung auf die gleichnamige Arbeit von Paternò. Ohne neues Material zu liefern, wird an der Zahl Paternò's selbst nachgewiesen, dafs die Einwände nicht stichhaltig sind, z. B. ver-

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 173—178; Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 446—451. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, I, 411—417; Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 318—322. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, I, 179—188; Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 496—503.

hält sich Phenol in Benzol und p-Xylol durchaus verschieden, indem die Abweichungen in Ersterem bedeutend gröfser sind. *W. H.*

F. Garelli. Ueber den Einflufs der chemischen Constitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden. II [1]). — In Fortführung der Untersuchung von Ciamician [2]) zeigt Verfasser, dafs die Gesetzmäfsigkeit für Körper anologer Constitution, leicht feste Lösungen zu bilden, sich auch in anderen Fällen bestätigt. So bedingen die Gruppen $-CH{=}CH-$, $-CH_2-$, das Sauerstoff- bezw. Schwefelatom, sowie die Imidogruppe für den gleichen Rest des Moleküls die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden. Ebenso wie Inden und Indol giebt auch das Cumaron in Naphtalin eine zu geringe Depression. Das noch nicht untersuchte Thionaphten dürfte sich ebenso verhalten. Ebenso wie das Carbazol und Akridin gaben auch das Diphenylenoxyd und das β-Naphtochinolin eine anormale Gefrierpunktserniedrigung in Phenanthren. Das Phenantrolin verhält sich dagegen normal. Das α-α-Dithiënyl giebt, wie zu erwarten, in Diphenyl abnorme Werthe, während es sich nach Auwers [3]) in Benzol normal verhält. Ueber den Einflufs der Seitenketten bei cyklischen Verbindungen ist bekannt, dafs das anormale Verhalten der Stammsubstanzen bei Derivaten aufgehoben wird. Dagegen tritt die Anomalie wieder auf, wenn das Lösungsmittel die gleiche Seitenkette besitzt wie die untersuchte Substanz. So zeigen p-Dimethylpyrrol und p-Dimethylthiophen in p-Dimethylbenzol wieder Abweichungen, während Pyrrol und Thiophen selbst normale Werthe liefern. Ferner bilden α- bezw. n-Acetylpyrrol sowie α-Acetylthiophen in Acetophenon feste Lösungen. Auch die α-Carbopyrrolsäure und die α-Thiophensäure giebt in Benzoësäure eine zu kleine Depression. Dagegen bildet Brenzschleimsäure eine Ausnahme. Die Hydroxyl- und Aminoderivate sind in den Grundkohlenwasserstoffen anormal, ebenso die Oxy- und Aminobenzoësäuren in der Benzoësäure, nur die para-Derivate sind normal. Analog verhalten sich die Dioxybenzole in Phenol, auch hier giebt das Hydrochinon nur eine geringe Abweichung. Dagegen sind Brenzcatechin und Hydrochinon in Resorcin normal. Endlich wurde noch von cyklischen Verbindungen das Maleïnsäureanhydrid in Bernsteinsäureanhydrid untersucht und in der That anormal gefunden. Dagegen geht die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, analog zusammengesetzten Körpern mit offener Kohlenstoffkette

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 51—60. — [2]) JB. f. 1894, S. 113. — [3]) Ber. 27, 1746.

ab. Oelsäure in Stearinsäure, Buttersäure in Crotonsäure, Dihydroapiol in Isapiol verhalten sich normal, ja sogar Isocrotonsäure in Crotonsäure und Apiol in Isapiol geben normale Depressionen, können also keine festen Lösungen bilden. Die Mahnung Beckmann's[1]), aus der Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, Schlüsse auf die Constitution der Componenten nur mit gröſster Vorsicht anzuwenden, erscheint unnöthig, da durch die Untersuchungen nur gezeigt ist, daſs analog zusammengesetzte Verbindungen in vielen Fällen zusammen krystallisiren können, dies aber durchaus nicht immer eintreten muſs. *W. H.*

G. Ciamician. Beiträge zur Lehre von den festen Lösungen[2]). — Verfasser berichtet über die auf seine Veranlassung ausgeführten Versuche Garelli's (s. vorstehendes Referat) und weist darauf hin, daſs die van 't Hoff'sche Theorie der festen Lösungen mit der Annahme unvereinbar ist, daſs bei vollkommen isomorphen Körpern die Schmelzpunkte der isomorphen Gemenge sich nach der Mischungsregel aus den Schmelzpunkten der Componenten berechnen lassen. *W. H.*

F. Stanley Kipping und William J. Pope. Ueber den Schmelzpunkt racemischer Substanzen und ihrer optisch activen Isomeren[3]). — Der Schmelzpunkt einer racemischen und einer optisch activen Verbindung ist im Allgemeinen verschieden. Dagegen zeigt die π-Monobromcamphersäure anderes Verhalten. Die optisch active und inactive Form schmelzen beide bei 93°. Daſs die inactive Form wirklich die racemische Modification darstellt und nicht nur ein Gemisch der beiden activen Substanzen ist, folgt aus der völligen Verschiedenheit der Krystallformen. Der Schmelzpunkt der einen Verbindung wurde durch Zusatz wechselnder Mengen der anderen nicht beeinfluſst. Die Körper verhalten sich also wie isomorphe, in allen Verhältnissen mischbare Substanzen, deren Schmelzpunktscurve eine Gerade bildet. Ebenso verhalten sich die entsprechenden Chlorverbindungen. Jedoch ist hier nicht so unzweifelhaft, daſs die inactive Form wirklich die racemische Modification darstellt. *W. H.*

Ernst Beckmann und A. Stock. Ueber die Molekulargröſse des Jods in Lösungen. Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröſsen. II[4]). — Gautier und Charpy[5]) haben für die Molekulargröſse des Jods in brauner Lösung den Werth J_4, in violetter J_2

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 126. — [2]) Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894, S. 109. — [3]) Chem. News 71, 146. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 107—135. — [5]) JB. f. 1890, S. 449.

erhalten, während rothe Lösungen einen mittleren Werth ergaben. Dagegen hatte Beckmann[1]) sowohl in brauner ätherischer wie in violetter Schwefelkohlenstofflösung den Werth J_2 gefunden. Es werden deshalb die Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln nach der Gefrierpunkts- und Siedemethode fortgesetzt. Mittelst Gefrierpunktsbestimmungen hatten Paternò und Nasini in verdünnteren Lösungen von Jod in Benzol den Werth J_2 gefunden, während bei höheren Concentrationen sich die gefundenen Zahlen den gröſseren Werthen von Gautier und Charpy näherten. Nach den Versuchen der Verfasser ist jedoch unabhängig von der Concentration die Molekulargröſse des Jods in Benzol stets gröſser als J_2, nicht aber in p-Xylol und Aethylenbromid, entgegen der Behauptung Gautier's und Charpy's. Auſser in diesen beiden Lösungsmitteln wurden auch in Bromoform, Naphtalin, Eisessig und Urethan auf J_2 stimmende Zahlen erhalten. Trotzdem das Jod leicht flüchtig ist, läſst sich auch die Siedemethode zur Bestimmung der Molekulargröſse anwenden, wenn man den Gehalt des Dampfes an Jod bei jeder Concentration kennt. Dies ist möglich, da sich herausgestellt hat, daſs sich die Concentration des Dampfes g_1 stets proportional der Concentration der Lösung g_2 ändert: $\frac{g_1}{g_2} = const = \alpha$. Es wird gezeigt, daſs die wahre Molekulargröſse sich mit Hülfe folgender Correction aus der molekularen Siedepunktserhöhung Γ und der beobachteten $\varDelta$ berechnen läſst: $m = \frac{g_2 (1 - \alpha) \Gamma}{\varDelta}$. g_2 bedeutet das Gewicht Substanz in 100 g Lösungsmittel. Auf diese Weise wurde die Molekulargröſse des Jods in violetten, rothen und braunen Lösungen in folgenden Lösungen bestimmt: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aethylenchlorid, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol, Methylal und Aceton. Bei allen ergab sich übereinstimmend corrigirt der Werth J_2. Vorausgesetzt ist dabei, daſs das Jod in Lösung und in Dampfform dieselbe Molekulargröſse besitzt. Dies folgt unter Anderem auch aus der obigen Gleichung $\frac{g_1}{g_2} = \alpha$, die dem Henry'schen Absorptionsgesetz entspricht. Die nach der Siedemethode erhaltenen uncorrigirten Werthe müssen eine zu groſse Zahl für das Molekulargewicht des Jods ergeben, da ja stets Jod auch in den Dampf überging und daher die wirklich beobachtete Siedepunktserhöhung zu klein ausfallen muſste. Es lag nun nahe, anzunehmen, daſs analoge

[1]) JB. f. 1890, S. 187.

Erscheinungen die Anomalie bei der Gefrierpunktsbestimmung des Jods in Benzol bedingen könnten, zumal ja sowohl nach der Siedemethode in Benzol wie nach der Gefrierpunktsmethode in p-Xylol das Jod die normale Molekulargröfse J_2 aufwies. In der That gelang es den Verfassern, zu zeigen, dafs bei Anwendung von Benzol ein Theil des Jods als feste Lösung mit ausfriert, während dies bei p-Xylol nicht eintritt. Vielleicht beruht die Fähigkeit, eine feste Lösung zu bilden, auf Isomorphismus zwischen Jod und Benzol, die Beide rhombisch krystallisiren, während das p-Xylol monokline Krystalle bildet. Gautier und Charpy haben zur Bekräftigung ihrer Annahme, dafs die verschiedene Färbung der Jodlösung auf einer verschiedenen Molekulargröfse des Jods beruhe, auch nach Unterschieden im chemischen Verhalten gesucht und solche in der Einwirkung von Bleiamalgam gefunden. Der entstehende Niederschlag ist grün, grüngelb oder gelb gefärbt, je nachdem die angewandte Lösung violett, roth oder braun war, indem entweder Quecksilberjodür oder -jodid entsteht. Verfasser führen dagegen diese Unterschiede auf die verschiedene Löslichkeit des Quecksilberjodids in den verschiedenen Lösungsmitteln zurück. Z. B. ist Quecksilberjodid in Alkohol leicht löslich, das gelöste Salz setzt sich mit Blei um zu Bleijodid und Quecksilberjodür bezw. Quecksilber. Wendet man dagegen Chloroform an, so fällt Quecksilberjodid aus, vertheilt sich in dem freien Quecksilber unter Bildung von Jodür und verhindert so eine Einwirkung des Jods auf das Blei, da das ungelöste Jodür sich nur schwer mit dem Blei umsetzen kann. Vielleicht ist die verschiedene Färbung der Lösungen durch die Existenz von Additionsverbindungen des Lösungsmittels mit Jod zu erklären. Krüfs und E. Thiele[1]) haben die Hypothese aufgestellt, dafs in den verschieden gefärbten Jodlösungen Complexe $(J_2)_n$ existiren, die aber gegen Siedepunkt und Gefrierpunkt sich verhalten, als ob nur normale Moleküle J_2 existirten. Sie fufsen dabei auf der Beobachtung Behrends, dafs die Pikrate von Naphtalin u. s. w. sich mit Farben lösen, die von denen der Componenten verschieden sind, während Gefrierpunkt und Siedepunkt für vollständigen Zerfall in die Componenten sprechen. Verfasser zeigen nun, dafs auch die Färbungen solcher Pikratlösungen in Uebereinstimmung mit der Annahme einer Dissociation sind, welche ihrerseits durch das Massenwirkungsgesetz beherrscht wird. Die Hypothese von Krüfs und Thiele dürfte deshalb nicht zutreffend sein. *W. H.*

---

[1]) JB. f. 1894, S. 392.

F. W. Küster. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen“ [2. Mittheilung [1])]. — Das Gleichgewicht zwischen Wasser, Naphtalin und β-Naphtol. Aus dem Vertheilungscoëfficienten einer Substanz zwischen einer flüssigen und festen Phase kann man auf die relative Molekulargröfse in der flüssigen und festen Lösung schliefsen. Zu letzteren eignen sich besonders isomorphe Körper. Von diesen sind aber bisher in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse fast ausschliefslich Salze untersucht, die in wässeriger Lösung in ihre Ionen gespalten sind. Besonders vortheilhaft gestalten sich die Verhältnisse, wenn zwei isomorphe Substanzen gefunden werden, von denen nur die eine in der flüssigen Phase löslich ist. Solche Körper enthält das System Naphtalin — β-Naphtol — Wasser. Die beiden ersteren bilden eine vollständige isomorphe Mischungsreihe, die also aus Schmelzen beliebiger Zusammensetzung stets homogen erstarren. Naphtol ist in Wasser etwas, Naphtalin nicht löslich. Die Versuche, durch die die Homogenität der festen Lösungen des Naphtalins und Naphtols bewiesen wird, stehen im Widerspruche zu Angaben van Bijlert's, dessen analytische Methoden aber nicht einwandsfrei waren. Um bei Darstellung der festen Lösung Oxydation durch die Luft auszuschliefsen, wurde das Zusammenschmelzen der abgewogenen Mengen Naphtalin und Naphtol in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Die feste Lösung wurde dann in besonderen Apparaten im Thermostaten mit ausgekochtem Wasser geschüttelt, so dafs die feste Substanz stets suspendirt blieb. Nach der Sättigung wurde rasch an der Saugpumpe abfiltrirt und der Gehalt an Naphtol titrimetrisch bestimmt. Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dafs zunächst der Naphtolgehalt des Wassers mit dem Naphtolgehalt der festen Lösung bis zu einem Maximum ansteigt, sodann plötzlich abfällt, um dann bis an das Ende constant zu bleiben. Durch diesen letzten Theil der Curve wird also die Löslichkeit des reinen Naphtols dargestellt. Bezeichnet man den Naphtolgehalt der wässerigen Lösung mit K_w, den der Schmelze mit K_s, so zeigt sich, dafs der Ausdruck $\sqrt{K_s} : K_w$ constant ist. Daraus schliefst Verfasser, „dafs das Naphtol in der isomorphen Mischung mit einem doppelt so zusammengesetzten Molekül vorhanden ist wie in der wässerigen Lösung“. Da das Naphtol in verdünnter wässeriger Lösung der Formel $C_{10}H_8O$ entspricht, mufs für das krystallisirte Naphtol, also auch für das

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 357—373; Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894, S. 104—109; vgl. JB. f. 1894, S. 106.

krystallisirte Naphtalin die Gröfse des physikalischen Moleküles zu $2(C_{10}H_8O)$ bezw. $2.(C_{10}H_8)$ angenommen werden. Die Mischkrystalle können dann $(C_{10}H_8O).(C_{10}H_8)$ zusammengesetzt sein. In diesem Falle läfst sich der merkwürdige Verlauf der Curve auf folgende Weise deuten: Die naphtalinreichen Schmelzen enthalten vorwiegend Moleküle $2(C_{10}H_8)$ und $(C_{10}H_8.C_{10}H_8O)$, beobachtet wird also die Löslichkeit des reinen $(C_{10}H_8.C_{10}H_8O)$, vermindert um eine dem Gehalte an Naphtalinmolekülen entsprechende Gröfse. Die Löslichkeit des reinen $(C_{10}H_8.C_{10}H_8O)$ ist nun gröfser als die des reinen Naphtols, daher mufs die Curve abfallen, sobald bei naphtolreichen Mischungen auch Moleküle $2.(C_{10}H_8O)$ auftreten. Gegen diese Auffassung liefse sich unter Anderem einwenden, dafs in jeder festen Lösung solche Moleküle existiren müssen, sobald 50 Proc. Naphtol darin enthalten sind, während eine höhere Löslichkeit als die des reinen Naphtols auch noch gefunden wurde, als bereits 57 Proc. Naphtol vorlagen. Dieser Einwand ist aber nicht stichhaltig, da nicht die gesammte feste Lösung in das Wasser übergeht, sondern nur die Oberfläche der einzelnen Partikelchen mit der umgebenden flüssigen Phase sich im Gleichgewicht befindet, während die im Innern befindlichen Moleküle $2.(C_{10}H_8O)$ wegen der Krystallstructur nicht durch Diffusion an die Oberfläche gelangen können. Dementsprechend gelang es durch fortgesetzte Auslaugversuche, eine sehr bald eintretende Erschöpfung der Oberfläche zu constatiren. Mit der angegebenen Auffassung steht auch im Einklange, dafs die vor dem Abfallen der Curve untersuchte Mischung bei kurzem Behandeln mit Wasser einen gröfseren Gehalt an Naphtol ergab als reines Naphtol selbst. Bei längerer Einwirkung fällt dann der Werth auf die Löslichkeit des reinen Naphtols, indem die Lösung vorher an Naphtol übersättigt ist. Zu demselben Resultate, dafs in dem Systeme Naphtol-Naphtalin die Moleküle $2(C_{10}H_8O)$ und $2(C_{10}H_8)$ auftreten, während in der isomorphen Mischung auch Moleküle $(C_{10}H_8O.C_{10}H_8)$ vorhanden sind, gelangt man auch durch Anwendung des Nernst'schen Satzes über die Löslichkeitsverminderung. *W. H.*

A. Fock. Zur Bestimmung der Gröfse des Krystallmoleküls [1]. — Bei der Auffassung von Mischkrystallen als feste Lösungen läfst sich ein Schlufs auf die Molekulargröfsen der Componenten ziehen. Seien c_1 und c_2 die Concentrationen zweier isomorpher Salze in flüssiger Lösung, x_1 und x_2 die Molekularprocente in den Misch-

[1] Ber. 28, 2734—2742.

krystallen, so müssen bei gleicher Molekulargröfse $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$, bei ungleicher Molekulargröfse

$$\frac{c_1}{\sqrt[n]{x}} \text{ und } \frac{c_2}{\sqrt[n]{x_2}} \text{ bezw. } \frac{\sqrt[n]{c_1}}{x_1} \text{ und } \frac{\sqrt[n]{c_2}}{x_2}$$

constante Gröfsen darstellen. In wässeriger Lösung tritt noch die Dissociation störend hinzu, es müfste dann $\frac{c_1(1-d)}{x_1}$ constant sein, wenn wir mit d den Dissociationsgrad bezeichnen. Verwenden wir jedoch zwei annähernd gleichlösliche Salze mit einem gemeinsamen Ion, so wird $(1 - d)$ constant sein und die Uebereinstimmung in den Werthen $\frac{c_1}{x_1}$ bezw. $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$ u. s. w. den gewünschten Aufschlufs geben. Verfasser beweist die Brauchbarkeit dieses Satzes an einigen von Muthmann und Kuntze[1]) untersuchten Salzpaaren. Für das Monokaliumphosphat und -arseniat folgt aus der Berechnung, dafs der Werth $\frac{c_1}{x_1}$ genügende Constanz aufweist, die Molekulargröfse ist also in flüssiger und fester Lösung dieselbe. Dagegen zeigt sich bei dem Salzpaar Kaliumperchlorat und -permanganat die beste Uebereinstimmung für den Werth $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$. Hier ist also das Krystallmolekül doppelt so grofs als das chemische. Isomorph mit dem Kaliumpermanganat ist das Rubidiumpermanganat, es ist zu erwarten, dafs für dieses Salz sich dasselbe zeigt, während Muthmann behauptet, dafs die Salze des Kaliums und Rubidiums nur beschränkt mischbar sind. Verfasser weist dagegen nach, dafs die Interpretation Muthmann's nicht richtig ist, dafs vielmehr das Kalium- und Rubidiumpermanganat in allen Verhältnissen mischbar sind, wie schon aus der Dichte der betreffenden Lösungen folgt. Ferner ergeben die Zahlen der Tabelle auch hier wieder befriedigende Constanz für den Ausdruck $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$, so dafs auch hier wieder die Krystalle gegenüber der flüssigen Lösung doppelte Molekulargröfse besitzen. *W. H.*

W. Stortenbeker. Ueber die Löslichkeit von hydratirten Mischkrystallen[2]). — In der Mischungsreihe zweier Salze können

[1]) JB. f. 1894, S. 120. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 643—650.

„Lücken“ auftreten, die entweder bedingt sind durch nur theilweise Mischbarkeit oder durch Nichtisomorphismus der beiden Endglieder. Ueber die verschiedenen hierbei auftretenden Phasen können die Löslichkeitsisothermen Aufschluſs geben. Es werden an den in der Literatur angegebenen Beispielen die möglichen Fälle erörtert. A. Zwei Arten von Mischkrystallen: 1. Die Löslichkeitsisothermen schneiden sich nicht. Der Fall liegt vor bei dem Magnesiumsulfat und Zinksulfat, für die sowohl die Hepta- wie die Hexahydrate je eine continuirliche, isomorphe Mischungsreihe bilden. Da bei 18° die Löslichkeit der Hexahydrate gröſser ist als die der Heptahydrate, so sind letztere stabil, d. h. die Hexahydrate werden im Allgemeinen bei 18° überhaupt nicht auftreten können. 2. Die Löslichkeitsisothermen schneiden sich, die beiden Mischungsreihen haben jedoch keine Lücken. Dieser Fall zeigt sich bei dem Salzpaar Kupfersulfat und Eisensulfat mit 5 bezw. 7 Mol. Wasser. Die entsprechenden Hydratreihen sind isomorph. Ein anderer Fall wären die rhombischen und monoklinen Heptahydrate des Eisen- und Magnesiumsulfates. Der rhombische (gewöhnliche) Magnesiumvitriol ist weniger löslich als der monokline, beim Eisenvitriol tritt das Umgekehrte ein. Die Curven müssen sich also schneiden, die Löslichkeitsisotherme, die den stabilen Formen (der geringeren Löslichkeit) entspricht, hat einen Knick. Analog verhalten sich Kupfer- und Eisenvitriol. Die Mischbarkeit ist hier anscheinend begrenzt, wenn man von den labilen Theilen der Curven absieht. 3. Die Löslichkeitsisothermen schneiden sich, aber eine derselben stellt eine Mischungsreihe mit einer Lücke vor. Hier ist entweder der Fall möglich, daſs die eine Isotherme die die unvollkommene Mischungsreihe darstellende Curve nur an einer Stelle schneidet. Dann haben wir dasselbe Bild wie bei 2. Oder aber sie schneidet beide Aeste der Curve, die die Lücke enthält, dann haben wir den Fall, den Retgers bei dem Mangan- und Kupfervitriol realisirt hat. Hierbei treten, wenn man von einer gesättigten Lösung des triklinen Pentahydrates des Mangansulfates ausgeht, zunächst manganreiche trikline Mischkrystalle auf, sodann monokline der Heptahydrate, endlich kupferreiche, trikline der Pentahydrate bis zum reinen Kupfervitriol. B. Drei Arten von Mischkrystallen. Von den auſserordentlich zahlreichen möglichen Fällen discutirt Verfasser nur den einen, der aus A 2 entsteht, wenn noch eine dritte Isotherme auftritt. Als Beispiel wird das Paar Zink-Kupfervitriol untersucht. Hiervon existiren die Reihen der rhombischen sowie der monoklinen Heptahydrate und auſserdem der triklinen Penta-

hydrate. Vom Kupfervitriol ausgehend erhält man zunächst zinkarme, trikline Krystalle des Pentahydrates, sodann monoklines Heptahydrat (dem Eisenvitriol entsprechend), ferner rhombisches Heptahydrat bis zum reinen Zinkvitriol. Die Abhandlung enthält mehrere erläuternde Zeichnungen. *W. H.*

B. Kosmann. Ueber die Aenderung der Volumendichte der Legirungen [1]. — Jos. W. Richards hat zur Werthbestimmung von Blei-Zinn- und Blei-Antimon-Legirungen eine Wage construirt, auf der das specifische Gewicht von Probekörpern abgelesen wird, die durch Eingieſsen der zu untersuchenden Legirung in bestimmte Hohlformen dargestellt werden. Die Wage ist mittelst Standardkörper geaicht. Das specifische Gewicht der letzteren muſste durch Wägung in Luft und Wasser bestimmt und konnte nicht berechnet werden, da mit der Bildung der Legirung eine Auflockerung der Substanz stattfindet. Die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werthen werden geringer, wenn man die specifischen Gewichte nicht aus den Gewichtsmengen der Einzelmetalle, sondern aus den Volumen berechnet. Die auch dann noch verbleibende Differenz will Verfasser durch thermische Einflüsse erklären. Ausgehend von der Auffassung, daſs in den Legirungen bestimmte chemische Verbindungen vorhanden sind, wird an dem Beispiel der Legirung Sn_3Pb nachzuweisen gesucht, daſs der beobachtete Unterschied durch die bei dem Zusammentreten der einzelnen Metalle zu der Verbindung sich ergebende Wärmetönung und die damit im Zusammenhang stehenden Volumenänderungen bedingt ist. *W. H.*

H. Le Chatelier. Ueber bestimmte Verbindungen der Metalllegirungen [2]. — Verfasser konnte auf chemischem Wege aus einigen Kupferlegirungen chemische Verbindungen der Componenten isoliren: *Kupfer-Zinn*, $SnCu_3$, bleibt als weiſse krystallinische Masse zurück, wenn man die Schmelze von Kupfer und einem Ueberschuſs von Zinn mit kalter concentrirter Salzsäure behandelt. *Zink-Kupfer*, Zn_2Cu: Man schmilzt Kupfer mit überschüssigem Zink und erhält durch Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure weiſse Blättchen der Verbindung, die bald bronzefarben werden und unter Abscheidung von Kupfer sich auflösen. Sie entstehen auch, wenn man auf die Schmelze aus gleichen Theilen Kupfer und Zink eine Paste aus Bleichlorid und Wasser acht Tage lang einwirken läſst und dann das Blei entfernt. *Aluminium-Kupfer*, $AlCu$, bildet sich beim Behandeln der Schmelze

[1] Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 54, 51—55. — [2] Compt. rend. 120, 835—837.

von Kupfer und überschüssigem Aluminium mit sehr verdünnter Salzsäure oder Kalilauge in weifsen Blättchen, die ebenfalls bei weiterer Einwirkung unter Abscheidung von Kupfer sich zersetzen. *Chrom-Zink* bildet sich beim Schmelzen von Zink und Alkali- und Chromchlorid in hexagonalen Blättchen, die 7 Proc. Chrom enthalten. In guter Ausbeute lassen sie sich mittelst Bleichlorid wie oben isoliren. Die Verbindungen sind sämmtlich hart und spröde. Auf ihre Existenz ist die Härte der Metalllegirungen zurückzuführen. *W. H.*

C. Hoitsema. Palladium und Wasserstoff [1]). — Nach Troost und Hautefeuille soll Palladium den Wasserstoff unter Bildung der Verbindung Pd_2H absorbiren. Da die Gründe für diese Annahme nicht zwingend sind, hat Verfasser auf Veranlassung von Bakhuis Roozeboom die Untersuchung neu durchgeführt. Es wird zunächst, ausgehend von der Phasenregel, ein Ueberblick gegeben über die verschiedenen möglichen Fälle des Gleichgewichtes zwischen einem Gas und einem festen Körper. Es werden die Curven, die die Veränderung des Druckes durch Hinzufügen neuer Gasmengen bei constanter Temperatur darstellen, unter der Voraussetzung discutirt, dafs die beiden Stoffe entweder eine oder mehrere chemische Verbindungen eingehen oder eine oder mehrere feste Lösungen, sei es für sich, sei es neben den Verbindungen, bilden. Troost und Hautefeuille mafsen die Gastension des aufgenommenen Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen und bei Veränderung der aufgenommenen Mengen Gas. Es zeigte sich aber, dafs die erhaltenen Curven in ihrem Verlauf nicht genau genug verfolgbar waren. Es mufsten daher, um eine Entscheidung zu treffen, neue Versuche angestellt werden. Die Resultate, die zum Theil von älteren, bisher noch unveröffentlichten Versuchen Roozeboom's herstammten, waren folgende: In allen Fällen, gleichgültig, ob Palladiumblatt, -schwamm oder -mohr zur Verwendung gelangte, wies die Druckcurve zwischen 0° und 190° deutlich drei Theile auf, zwei steil ansteigende Stücke durch ein viel langsamer steigendes Mittelstück verbunden. Letzteres war um so kleiner, je höher die Temperatur war, jedoch gelang es nicht, die Temperatur zu finden, bei der der mittlere Theil vollständig verschwindet. Bei nicht hoher Temperatur verläuft er fast horizontal, wenn man Blatt oder Schwamm, weniger wenn man Palladiummohr anwendet. Man könnte daran denken, dafs die Abweichung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 1—42.

von der Horizontalen bedingt sei durch Verunreinigungen des Wasserstoffs oder des Palladiums, jedoch macht die sorgfältige Reinigung und das Verhalten bei höheren Temperaturen diese Annahme wenig wahrscheinlich. Ebenso weist der Verfasser den Einwand zurück, dafs vielleicht eine Zustandsänderung des Palladiums bei den höheren Temperaturen eintrete, indem beim Zurückkehren zur niedrigeren Temperatur sich stets spontan der entsprechende Druck wieder einstellte. Die Uebergänge des Mittelstückes in die beiden steilen Curventheile finden ganz allmählich statt und ändern sich mit dem angewandten Material. Alles dies macht die Annahme einer festen Verbindung Pd_2H hinfällig, läfst sich dagegen mit der Existenz fester Lösungen in Einklang bringen, jedoch fehlt in diesem Falle noch eine Erklärung für den merkwürdigen Verlauf des mittleren Theiles der Curve, da gewöhnlich die Druckcurven bei Absorptionen viel einfacher sich gestalten. Verfasser versucht nun für die Abweichung von dem gewöhnlichen Verlaufe einer continuirlichen Absorption eine Erklärung durch die Hypothese zu geben, dafs der im Palladium verdichtete Wasserstoff sich verhält wie flüssiger bei Temperaturen, die weit über der kritischen liegen, indem unter dem Einflufs des Palladiums die kritischen Erscheinungen erst viel später eintreten, als sonst. Bezüglich des Molekularzustandes des gelösten Wasserstoffs läfst sich aus van 't Hoff's Theorie der festen Lösungen herleiten, dafs unter geringerem Druck das Gas in Atomen als H, bei gröfseren auch als H_2 in Lösung sich befindet. *W. H.*

Alexander Krakau. Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit des Palladiumwasserstoffes im Zusammenhange mit seiner Dissociationsspannung [1]). — Verfasser sucht durch Neubestimmung der Leitfähigkeit des mit Wasserstoff beladenen Palladiums Aufschlufs über die Existenz des Palladiumwasserstoffs Pd_2H zu erhalten. Sättigt man Palladiumdraht elektrolytisch mit Wasserstoff und bestimmt die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs mit Hülfe eines in denselben Stromkreis eingeschalteten Voltameters. so findet man, dafs bis zu 30 Vol. occludirten Wasserstoffs der Widerstand des Palladiums proportional dem Wasserstoffgehalt ansteigt, sodann bis zu 50 Vol. etwas nachläfst, um von da an wieder regelmäfsig zu steigen. Es wurde sodann die Dissociationsspannung des gebildeten Palladiumwasserstoffs gemessen. Angewandt wurde besonders sorgfältig gereinigtes Palladium, das

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 689—764.

durch Glühen von Palladosamminchlorid gewonnen war. Da die Spannung bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist, wurde bei 140° gearbeitet. Es ergab sich bis zu etwa 40 Vol. Wasserstoff ein Ansteigen der Curve proportional der Aufnahme von Wasserstoff entsprechend dem Henry'schen Gesetz. Von da ab bleibt die Spannung constant. Der elektrische Widerstand ändert sich in verschiedener Weise, je nachdem der Wasserstoff im Palladium nur gelöst wird oder als chemische Verbindung Pd_2H vorhanden ist. *W. H.*

Ludwig Mond, William Ramsay und John Shields. Ueber die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz[1]. — Platinschwarz hat bei jeder Temperatur einen bestimmten Wassergehalt, der bei 100° noch 0,5 Proc. beträgt. Die letzten Reste des Wassers können erst bei 400° im Vacuum ausgetrieben werden. Die Dichte beträgt bei 100° 19,4 bezw. unter Anrechnung des noch vorhandenen Wassers 21,5. Aufgenommene Kohlensäure wird bei 100 bis 200° abgegeben, Sauerstoff in merklicher Menge bei 300°, die Hauptmenge erst bei 400° im Vacuum. Wasserstoff wird nur zum kleineren Theil vom Platin occludirt, die gröſsere Menge (von ca. 310 Vol. 200 Volumina) ist an den im Platinschwarz stets vorhandenen Sauerstoff als Wasser gebunden. Von dem occludirten Wasserstoff giebt das Platin einen kleinen Theil bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ab, die Hauptmenge bei 250 bis 300°, die letzten Reste erst bei Rothgluth. Verunreinigungen der Oberfläche des Platins, wie Fett, sind von Einfluſs auf die Menge des occludirten Gases. Platinschwarz nimmt Wasserstoff bereits im Vacuum auf, eine weitere Absorption findet bei einem Druck von 200 bis 300 mm statt, von da ab ändern sich die Werthe kaum noch. So wird bei 4,5 Atm. nur noch ein weiteres Volumen occludirt, während mit Sauerstoff gesättigtes Platinschwarz in Sauerstoff bei demselben Druck noch 8,5 Vol. aufnimmt. Erhitzt man mit Wasserstoff gesättigtes Platin in Wasserstoff, so tritt mit Steigen der Temperatur immer mehr Wasserstoff aus. Arbeitet man dagegen in analoger Weise mit Sauerstoff, so steigt zunächst bis 360° die Menge des occludirten Gases noch an, und erst von da ab findet wieder Verlust an Sauerstoff statt. Bei 360° besitzt die Absorptionsfähigkeit des Platinschwarz für Sauerstoff somit ein Maximum. Da bisher nicht zwischen dem wirklich occludirten und dem an Sauerstoff chemisch gebundenen Wasser-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 10, 178—180.

stoff unterschieden wurde, sind die Angaben von Berthelot über Verbindungen des Platins mit Wasserstoff nicht genügend bewiesen. Auch die Bestimmung der betreffenden Verbindungswärme durch Berthelot und Favre ist werthlos, da die beobachtete Wärmetönung der Verbindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zukam. *W. H.*

Henri Silbermann. Zur Theorie des Färbens[1]). — Da das Färben nur bis zu einer bestimmten Sättigungsgrenze vor sich geht, entspricht es der Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit. Das Färben ist also kein chemischer, sondern ein physikalischer Procefs. Ebenso wie Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln sich verschieden lösen, so kommt auch jeder Faser den Farbstoffen gegenüber ein specifisches Verhalten zu. Von besonderer Bedeutung ist die Molekulargröfse. Je gröfser das Molekül, um so schwerer löslich ist es in der Regel in Wasser. Darum braucht es aber durchaus nicht leichter in die Faser überzugehen, vielmehr braucht dann das Auffärben um so längere Zeit, indem vielleicht die Diffusion in Folge der relativ gröfseren Complexe schwieriger vor sich geht. Dementsprechend wird auch der umgekehrte Vorgang, das Entfernen des Farbstoffes von der Faser um so schwieriger eintreten, d. h. die „Echtheit" wird von der Molekulargröfse in gewissem Sinne abhängen. Die Färbevorgänge dürften am ehesten als Absorptionserscheinungen aufzufassen sein. Besondere Bedeutung werden aus diesem Grunde in Zukunft die in der Faser selbst dargestellten Farbstoffe haben, deren Entfernung aus den Intramolekularzellen der Faser sehr erschwert sein mufs. *W. H.*

G. v. Georgievics und E. Löwy. Ueber das Wesen des Färbeprocesses. Vertheilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisirter Cellulose[2]). — In einer früheren Mittheilung[3]) hat Georgievics gezeigt, dafs die Vertheilung eines Farbstoffes zwischen Flotte und Faser durch das Concentrationsverhältnifs $\frac{\sqrt[x]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = const$ ausgedrückt wird. Um zu entscheiden, ob die Gültigkeit der Formel von der Structur der zu färbenden Substanz abhängig ist, wurden neue Versuche mit Methylenblau und Cellulose angestellt, welche letztere sowohl als Faser (Baumwolle), als auch als Pulver (nach Lösen in Kupferoxydammoniak und Fällen)

---

[1]) Chemikerzeit. **19**, 1683—1684. — [2]) Monatsh. Chem. **16**, 345—350; Wien. Akad. Ber. **104**, II b, 309. — [3]) JB. f. 1894, S. 101.

erhältlich ist. Da ein Theil der gefällten Cellulose in Hydrocellulose umgewandelt war, wurden beide Präparate erst mercerisirt. Das Färben wurde bei 14 bis 17° vorgenommen, der Gleichgewichtszustand war stets nach etwa 40 Stunden erreicht. In diesem Falle ist $x = 3$. In der That zeigt der Ausdruck $\frac{\sqrt[3]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$ befriedigende Constanz. Für Baumwolle ist die Constante etwa $= 0{,}36$, für gefällte Cellulose $= 0{,}24$. Die Unterschiede können auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Die Structur des Materials ist also ohne Einflufs auf die aufgenommene Farbstoffmenge. Merkwürdig erscheint nur, dafs die amorphe Cellulose mehr Farbstoff aufnimmt als die faserige, während man nach früheren Versuchen des Verfassers das Umgekehrte erwarten sollte. Es zeigte sich aber, dafs die Menge des aufgenommenen Farbstoffs sehr von der Temperatur abhängt, indem bei 100° ungefähr gleiche Mengen fixirt werden. Auch bei dem Cyanin konnte bei 30 bis 40° beobachtet werden, dafs das amorphe Pulver mehr Farbstoff aufnahm, während bei Kochhitze das Umgekehrte stattfindet. Es mag dies auf der gröfseren Oberfläche beruhen, während bei höherer Temperatur die Structur der Substanz der lösenden Wirkung des Wassers mehr Widerstand leistet. Alle diese Erscheinungen sprechen für die Auffassung der Färbungen als Absorptionsvorgänge. Auch der Satz von Joulin, dafs bei der Absorption von verschiedenen Gasen durch Kohle die aufgenommenen Mengen von der Reihenfolge der Einwirkung unabhängig sind, gilt für Färbungen. *W. H.*

A. Bonnet. Ueber die directe Bindung gewisser Metalloxyde durch pflanzliche Fasern [1]). — Wie Verfasser früher zeigte, wird Bleioxyd aus alkalischer Lösung von Pflanzenfasern aufgenommen, das mit Wasser nicht fortzuspülen ist. In analoger Weise werden auch ammoniakalisches Kupfer-, Zink- und Kobaltoxyd auf Zusatz von Alkali aufgenommen, Natriumferrat läfst Eisenperoxyd, Kupferchromat ein Gemisch von Kupfer und Chromoxyd auf der Faser zurück. Man kann auf diese Weise Pflanzenstoffe direct mit den entsprechenden Metalloxyden beizen. *W. H.*

Gaston Rouvier. Ueber die Aufnahme von Jod durch Kartoffelstärke [2]). — 1. Bei grofsem Ueberschufs von Jod werden von Kartoffelstärke im Mittel 18,6 Proc. Jod aufgenommen, das noch mit Natriumhyposulfit reagirte. 2. Um die gesammte Stärke

[1]) Compt. rend. 121, 700—701. — [2]) Daselbst 120, S. 1179—1180.

gerade in das Jodid umzuwandeln, braucht man 13,5 Proc. Jod. 3. Fügt man zu derselben Stärkelösung allmählich mehr Jod hinzu, so wächst der Jodgehalt bis auf 18,6 Proc. — Die Stärke aus Kartoffeln steht mit den früher untersuchten Getreide- und Reisstärken im Gegensatz. Es sollen noch andere Stärkesorten in Bezug auf ihr Verhalten gegen Jod untersucht werden. *W. H.*

Jacques Passy. Ueber die Diffusion von Parfums[1]. — Parfums breiten sich durch Diffusion aus und werden bei der Fixirung durch feste Körper von diesen wahrscheinlich gelöst. Die Körper besitzen ein sehr verschiedenes Fixirungsvermögen. Wie Fuchsin in krystallisirtem Zustand keine rothe Farbe zeigt, sondern nur in gelöstem, besitzt auch krystallisirtes Kumarin nicht den charakteristischen Geruch, sondern mufs erst aufgelöst werden. Dafs die Gewebe oder dergl., welche Geruch aussenden, wirklich Parfüm aufgenommen haben, kann man auf chemischem Wege beweisen, durch Reagentien, welche das Parfum und den Geruch zerstören. *W. A. R.*

E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen[2]. — Die Verfasser fassen die Resultate der umfangreichen Abhandlung selbst folgendermafsen zusammen: 1. Zahlreiche reine anorganische Körper zeigen eine intensive Kathodoluminescenz und zum Theil auch eine Thermoluminescenz. 2. Bei einem Theil dieser Körper tritt eine sichtbare Zersetzung auf, bei einem anderen Theile nicht. 3. Im Allgemeinen ist die Luminescenzfarbe von Salzen desselben Metalles die gleiche. Das Säureradical ist nur von Einflufs auf die Intensität des Lichtes. Dafs einzelne Salze desselben Metalles leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradical zurückzuführen sein. Beispiele hierfür liefern die Cadmium-, Uransalze u. a. 4. Eine wunderschöne Kathodo- oder Thermoluminescenz zeigen sowohl der Farbe wie der Intensität nach eine Reihe fester Körper, welche eine Spur einer zweiten Substanz innig umschlossen halten, d. h. feste Lösungen. Hierher gehören z. B. die Erdalkalisulfide. 5. Die Luminescenzfarbe ist bei festen Lösungen, von denen eine grofse Anzahl dargestellt wurden, in hohem Mafse von dem Lösungsmittel abhängig. Die Erscheinung läfst sich mit der Aenderung der Absorptionsspectra und der Fluorescenzfarbe unter dem Einflufs des Lichtes in verschiedenen Lösungsmitteln zusammenstellen. 6. Ein vorheriges Erhitzen wirkt auf die luminescirenden Sub-

[1] Compt. rend. 120, 513. — [2] Ann. Phys. [N. F.] 56, 201—254.

stanzen in doppelter Weise: a) durch das Erhitzen werden die Substanzen (z. B. Strontiumsulfat) im Allgemeinen dichter bezw. in andere Modificationen übergeführt oder b) chemisch verändert. In beiden Fällen kann die Farbe des Leuchtens durch Erhitzen wesentlich verändert werden. 7. Je stärker ein Körper bei seiner Darstellung erhitzt worden ist, desto länger leuchtet er nach. Diese Regel gilt ausnahmslos. 8. Die Helligkeit der Luminescenz von festen Lösungen ist in geringem Maſse von der Concentration abhängig. 9. Für den Einfluſs der Temperatur des luminescirenden Körpers auf das Leuchten ergiebt sich: a) Die durch die starken Kathodenstrahlen hervorgerufene Luminescenz bleibt von — 80° bis zu den höchsten erreichten Temperaturen von ca. 500° erhalten. b) Bei niederen Temperaturen ist die Intensität der Luminescenz gröſser, als bei höheren. c) Das Nachleuchten verschwindet bei höheren Temperaturen; es ist bei — 80° länger, als bei — 0°. d) Die Farbe ändert sich manchmal so, daſs zu den bei den niederen Temperaturen noch vorhandenen Strahlen bei höheren Temperaturen brechbarere hinzutreten, z. B. bei $MgSO_4$ + 1 Proc. $MnSO_4$; $ZuSO_4$ + 1 Proc. $MnSO_4$ (Versuche bei niederen Temperaturen). Der Einfluſs der Temperatur auf die Wellenlängen der Chemiluminescenz wäre also ähnlich demjenigen auf die Wellenlängen eines in gewöhnlicher Weise glühenden Körpers. Auch bei letzterem verschiebt sich das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach dem Violett. 10. Die unter dem Einfluſs der Kathodenstrahlen gebildeten Anordnungen der Moleküle, die beim Erhitzen die Thermoluminescenz bedingen, sind zum Theil recht stabile. 11. Infrarothe Strahlen vernichten die Wirkung der Kathodenstrahlen, und zwar nicht durch Erwärmung, sondern durch eine in den Bau der Moleküle eingreifende Absorption. Man hat also bei Einwirkung der erregenden Strahlen photochemische Wirkungen einer Art, bei derjenigen der auslöschenden (infrarothen) solche einer anderen Art, welche in vielen Fällen die Wirkungen der ersten aufheben. 12. Kathodenstrahlen, die in verschiedenen Gasen erzeugt werden, wirken in gleichen Weise. 13. Zusätze können entweder die Luminescenz steigern oder vernichten: a) Beispiele für den ersteren Fall bieten die festen Lösungen, z. B. von Mangansulfat. b) Den letzteren Fall bietet die Thatsache, daſs manche Körper um so schöner leuchten, je reiner sie sind. Besonders stark auslöschend wirken die Sulfate von Kupfer, Nickel und Eisen. 14. Zusätze sind manchmal von sehr geringem Einfluſs auf die Luminescenzfarbe, dagegen vermögen sie das Nachleuchten

fast ganz zu vernichten oder mindestens stark herabzusetzen. 15. Das Spectrum des Luminescenzlichtes ist stets ein continuirliches, es besteht aus Banden, die je nach der Substanz an verschiedenen Stellen des Spectrums liegen. 16. Der durch die Kathodenstrahlen erzeugte Zustand bleibt bei einzelnen Körpern Monate lang bestehen, bei anderen nur Stunden lang. Im Laufe der Zeit geht er im Allgemeinen zurück. 17. a) Viele unter den Kathodenstrahlen intensiv luminescirende Körper leuchten auch unter dem Sonnenlicht, doch nicht so hell. Substanzen, welche nur eine schwache oder gar keine Kathodenluminescenz besitzen, leuchten auch unter dem Sonnenlicht nicht. b) Die Photophosphorescenzfarbe der Körper ist fast stets dieselbe wie diejenige der Kathodoluminescenz. c) Wie die Kathodoluminescenz, so wird auch die Phosphorescenz durch kleine Zusätze vernichtet. d) Die festen Lösungen, vor Allem von Mangansulfat, leuchten nach der Erregung durch Sonnenlicht alle ziemlich kurze Zeit, kaum eine Secunde nach. e) Thermoluminescenz konnte nach Erregung durch Sonnenlicht nicht beobachtet werden. — 18. Für die festen Lösungen ist die Stokes'sche Regel (dafs die erregenden Strahlen stets eine kleinere Wellenlänge besitzen, als die erregten) gültig. 19. Für die Erregung durch Entladungsstrahlen, d. h. Strahlen besonderer Art, die von Funken und Entladungen in verdünnten Gasen ausgehen, ergiebt sich: a) Aendert man die Intensität der erregenden Entladungsstrahlen durch Annähern der Substanz an den Funken, durch Vergröfsern der Funkenstrecke, durch Einschalten von Condensatoren, so nimmt mit zunehmender Intensität die Thermoluminescenz zu. b) Mit zunehmender Dauer der Bestrahlung wächst die Intensität der Thermoluminescenz und nähert sich einem Maximum. c) Innerhalb gewisser Grenzen läfst sich eine geringere Intensität durch längere Bestrahlung ausgleichen. d) Ein längeres Nachleuchten ist nicht nachzuweisen, trotzdem man ein solches bei der starken Luminescenz hätte erwarten sollen. e) Während also bei der Photoluminescenz eine helle Phosphorescenz und keine Thermoluminescenz vorhanden ist, zeigt sich bei der Erregung durch Entladungsstrahlen kein oder nur geringes Nachleuchten, wohl aber eine helle Thermoluminescenz. — Zum Schlufs discutiren die Verfasser die verschiedenen theoretischen Erklärungen der Erscheinungen. Das Leuchten kann entweder von den Schwingungen der unzersetzten Moleküle herrühren oder durch den Uebergang in eine andere Modification, wahrscheinlich aber durch Ionisirungsvorgänge bedingt sein. *W. H.*

Charles Margot. Neue Untersuchungen über die Adhäsion von Aluminium und einigen anderen Metallen auf Glas [1]. — Aluminium adhärirt vorzüglich auf Glas, wenn man es auf so hohe Temperatur erhitzt, dafs das Metall schmilzt. Es ist möglich, Glas mit Aluminium zu überziehen. Magnesium zeigt bei ähnlichen Versuchen Schwierigkeiten, weil es leicht beim Erwärmen oxydirt wird. Es adhärirt direct nicht an Glas, aber es reagirt mit demselben und kann bei höherer Temperatur durch Reiben auf demselben befestigt werden. Cadmium verhält sich ähnlich wie Magnesium, während das Verhalten des Zinks dem des Aluminiums ähnelt. Sehr ausführliche Untersuchungen wurden auch über Legirungen ausgeführt. *Hz.*

W. J. A. Bliss. Ueber die Kräfte, welche scheinbar zwischen kleinen festen, völlig mit Flüssigkeit benetzten Theilchen herrschen [2]. — Die Flockung, welche eintritt, wenn man zu Thonsuspensionen im Wasser Elektrolyte setzt, erklärt der Verfasser durch die Annahme, dafs die Flockung auf eine Annäherung, die Suspension auf eine Entfernung kleinster Theilchen zurückzuführen ist. Kalilauge zeigt insofern ein besonderes Verhalten, als sehr kleine Mengen die Suspensionsfähigkeit des Thons erhöhen und erst gröfsere Mengen die Flockung zur Folge haben. Dieses Verhalten steht mit folgenden Versuchen im Einklang: Die Newton'schen Ringe, welche eine in Wasser liegende Linse mit einem Deckgläschen bei Natriumlicht zeigt, werden durch geringe Mengen Kalilauge zusammengezogen, durch gröfsere Mengen Lauge wieder erweitert, woraus sich eine Entfernung und dann eine Annäherung des Deckglases berechnen lassen. Chlornatrium ergab nur eine Annäherung, was für die obige Erklärung der Flockung spricht. Zum Schlufs werden ausführlich unter Annahme von verschiedenen Anziehungskräften zwischen dem Wasser und dem suspendirten Körper Formeln für die Bildung und Fällung der Suspensionen gegeben, die aber bisher nicht geprüft werden konnten. *Hz.*

C. Maltézos. Ueber die Brown'schen Bewegungen [3]. — Die Brown'schen Bewegungen lassen sich auf Capillaritätserscheinungen zurückführen, welche Anziehungen und Abstofsungen zwischen den suspendirten festen Theilchen und der Flüssigkeit zur Folge haben. *Hz.*

R. Meade Bache. Das Geheimnifs der Brown'schen Be-

---

[1] Arch. ph. nat. 33, 161—174. — [2] Physical Review 2, Nr. 11. — [3] Compt. rend. 121, 303—305.

wegungen[1]). — Weder Licht, Wärme, Elektricität, Magnetismus, noch die Verdunstungsgeschwindigkeit der Lösung kann als Grund für die Brown'schen Bewegungen angesehen werden; vielleicht hat die Wärme einen etwas beschleunigenden Einfluſs. Da Brown'sche Bewegungen *nur* in Wasser (oder wässerigen Lösungsmitteln) auftreten, führt der Verfasser die Bewegungen auf Eigenthümlichkeiten der Wassermolekeln zurück, indem er annimmt, daſs diese Molekeln sich dauernd abstoſsen und dabei Körperchen mit sich führen können. *Hz.*

N. Pringsheim. Ueber chemische Niederschläge in Gallerte[2]). — Die durch den Tod des Verfassers leider nicht vollendete Studie enthält Untersuchungen über die Bildung und die Wachsthumsrichtung von Niederschlägen aus Lösungen, die durch einen Gallerttropfen getrennt sind. Das Wachsthum der Niederschläge ist stets ein einseitiges; es ist entweder begrenzt oder unbegrenzt, und die neuen Schichten des Niederschlages setzen sich immer vorn an denselben an. Die Richtung des Wachsthums wird, wenn wir äquiproportionale Lösungen mit Bezug auf die Niederschlagsbildung als molekular gleichwerthig bezeichnen, von der molekular mehrwerthigen Lösung bestimmt. Der molekular mehrwerthige Diffusionsstrom geht durch den Niederschlag zu dem molekular minderwerthigen über. Bei geringer Molekulardifferenz der Diffusionsströme entstehen Niederschläge mit begrenztem, bei gröſserer Molekulardifferenz solche mit unbegrenztem Wachsthum. Die Niederschläge mit begrenztem Wachsthum erreichen nie die Dicke der anderen, aber sie sind dichter als diese und schon bei ihrer Entstehung dicker angelegt. Die Dichte dieser Niederschläge wird durch den auf beiden Seiten wirkenden osmotischen Druck erklärt. Durch denselben werden auch die Niederschläge in der Gallert fortgeschoben, und zwar ist die Richtung dieser Verschiebungen nicht von dem relativen Molekulargehalt der beiden Lösungen abhängig. Diese Niederschläge können auch unter gewissen Bedingungen permeabel sein, und zwar hängt die Permeabilität oder Impermeabilität nur von der Concentration der Lösungen ab, die zur Bildung der Niederschläge verwendet wurden. Die in Gallert erzeugten Niederschläge werden sich mit Vortheil zu osmotischen Versuchen verwenden lassen. Der Verfasser beabsichtigte, die Diffusionsgeschwindigkeiten von Lösungen in Gallerten zu bestimmen; seine Versuche wurden aber durch den Tod unterbrochen. *Hz.*

[1]) Chem. News 71, 47—48, 83—84, 96—97, 107—108. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 473—504.

S. E. Linder und Harold Picton. Lösung und Pseudolösung II. Einige physikalische Eigenschaften von Arsensulfid- und anderen Lösungen[1]. — Die Arbeit enthält vor Allem experimentelle Angaben über die Coagulationskraft von Elektrolyten auf Arsensulfidlösungen, die Beziehungen zwischen Coagulationskraft und Leitfähigkeit, specifische Gewichte von Arsensulfidlösungen und Volumänderungen bei der Coagulation. Die Resultate, in langen Zahlentabellen zusammengestellt, lassen sich kaum im Auszuge wiedergeben. *Hz.*

Thermochemie.

E. H. Griffiths. Die Wärmeeinheit[2]. — Es wird zunächst eine Uebersicht gegeben über die verschiedenen Bestimmungen der Wärmecapacität des Wassers bei veränderlicher Temperatur. Um die Wärmeeinheit unabhängig zu machen von der ihr bisher anhaftenden Willkürlichkeit, bespricht Griffiths den von Macfarlane Gray gemachten Vorschlag, als Einheit die Wärmemenge anzunehmen, welche dem Energieaufwande von $42 . 10^6$ Erg gleich ist. Hierfür schlägt er die Bezeichnung „Rowland" vor, während ein Therm die Wärmemenge bedeuten soll, die nöthig ist, um 1 g Wasser um 1° des Stickstoffthermometers zu erwärmen. *R.*

W. E. Ayrton u. H. C. Haycraft. Einfacher Apparat zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents für Unterrichtszwecke[3]. — Es wird sehr ausführlich die bekannte Methode beschrieben, die von einem elektrisch erwärmten Draht an ein Wasserquantum abgegebene Wärmemenge calorimetrisch zu bestimmen. Die Angabe, dafs die mit dem Apparat ermittelten Werthe zu grofs sind ($^1/_2$ Proc.), wird wohl ihre Erklärung darin finden, dafs die Verfasser nicht die Abstrahlung der Wärme durch die Drahtzuleitung berücksichtigen. Zum Schlufs werden neuere Zahlen für das mechanische Wärmeäquivalent und die anderen benutzten physikalischen Constanten mitgetheilt. *R.*

D. Berthelot. Ueber ein neues Verfahren zur Temperaturmessung[4]. — Unter den verschiedenen Methoden, die zur Messung hoher Temperaturen vorgeschlagen sind, ist die einzige zuverlässig erscheinende die auf der Ausdehnung der Gase sich gründende, denn nur die Gase gehorchen einfachen Ausdehnungsgesetzen und ein Zuwachs der Temperatur verändert ihre Con-

---

[1] Chem. Soc. J. **67**, 63—74. — [2] Phil. Mag. [5] **40**, 431—454. — [3] Daselbst **39**, 160—172. — [4] Compt. rend. **120**, 831—834.

stitution nicht merklich. Die Methoden, welche auf der Ausdehnung fester oder flüssiger Substanzen beruhen, leiden alle an der Unregelmäſsigkeit der Ausdehnungsgesetze, die ihren Grund in der mehr oder weniger tiefgreifenden Veränderung des Molekularzustandes der thermometrischen Körper hat. Aber auch die gewöhnliche Form, die Ausdehnung der Gase zu thermometrischen Messungen zu verwenden, das Gasthermometer, ist noch unzulänglich, da man stets die Ausdehnung der festen Gefäſswände berücksichtigen muſs, die eben wenig zuverlässig zu ermitteln ist. Berthelot giebt nun ein neues Verfahren an, die Ausdehnung, d. h. die Dichteänderung der Gase, unabhängig von der Dilatation der Gefäſswände zur Messung höherer Temperatur zu verwenden. Das Verfahren stützt sich auf die bekannte Thatsache, daſs der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$, wo n den Brechungsexponenten, d die Dichte darstellt, nahezu unabhängig von der Temperatur ist und auch bei derselben Temperatur seine Gültigkeit bewahrt, wenn der Druck willkürlich geändert wird. Der Berthelot'sche Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Interferentialapparat. Ein paralleles Lichtstrahlenbündel wird in zwei Hälften getheilt, die mit Hülfe einer Jamin'schen Platte und eines Fresnel'schen Parallelepipeds bis zu etwa 10 cm von einander entfernt werden können. Der eine Strahl erhält einen geringen Gangunterschied und somit erscheinen im Apparate Interferenzstreifen. Werden zwei gleiche Röhren mit Gas in den Gang beider Strahlen eingeschaltet, so wird nichts an der Lage der Interferenzstreifen geändert, wohl aber, wenn der Gasinhalt beider Rohre verschiedene Dichte hat. Zur Messung der Temperaturen umgiebt Berthelot das eine Rohr mit einem Dampfmantel, der von heiſsem Dampfe durchströmt oder sonst irgendwie erwärmt wird. Die Enden des Rohres werden durch Wasser gekühlt. Hierdurch wird freilich nur die Mitte des Rohres auf die Temperatur des Dampfes kommen, nach den Enden zu werden zwei Zonen mit Uebergangstemperaturen sich befinden. Diese können aber leicht eliminirt werden, wenn zwei Vergleichsmessungen mit verschieden langen Gasrohren angestellt werden. Durch die Zunahme der Temperatur wird in dem einen Rohre die Dichte vermindert bei constantem Druck und die Interferenzstreifen werden verschoben. Das andere (kalte) Rohr ist mit einer Luftpumpe und einem Manometer verbunden und wird so weit evacuirt, bis die Streifen an ihre alte Stelle zurückgekehrt sind. Aus der Druckabnahme ist dann die Temperaturzunahme im anderen Rohre einfach zu berechnen.

Berthelot theilt einige mit dieser Versuchsanordnung ausgeführte Temperaturmessungen mit. Bei verschiedenen Barometerständen wurde das Dampfrohr mit Dämpfen von siedendem Wasser, Alkohol und Anilin gefüllt. Die gefundenen Temperaturen stimmen mit den für den betreffenden Barometerstand berechneten, wie folgende Tabelle zeigt, gut überein:

Alkohol			Wasser			Anilin		
mm	beob.	ber.	mm	beob.	ber.	mm	beob.	ber.
741,50 . . .	77,69	77,64	740,10 . .	99,20	99,26	746,48 . .	183,62	183,54
748,15 . . .	77,74	77,86	752,80 . .	99,63	99,74	756,85 . .	183.74	184,07
762,94 . . .	78,47	78,36	755,64 . .	99,96	99,84	760,91 . .	184,50	184,28
			761,04 . .	100,01	100,04			

R.

Raoul Pictet. Ueber Wärmestrahlung bei tiefer Temperatur [1]). — Bei seinen Arbeiten mit tiefen Kältegraden hat Pictet eigenthümliche Beobachtungen über die Diathermanität der Körper für Wärmestrahlen verschiedener Temperaturen gemacht. Er fand nämlich, dafs für Wärmewellen von niedrerer Temperatur als — 70° alle Körper ausnahmslos sehr gut durchlässig sind, dafs sie Wärmewellen von höheren Temperaturen dagegen mehr oder weniger zurückhalten. Auf Temperaturen bis — 165° abgekühlte Refrigeratoren wurden mit Mänteln aus Baumwollenschichten von verschiedener Dicke umgeben und es zeigte sich, dafs die Erwärmungsgeschwindigkeit bis zu — 70° hinauf, d. h. die Einstrahlungsgeschwindigkeit der von der äufseren Umgebung gelieferten Wärmewellen von — 165 bis — 70°, in allen Fällen die gleiche war, ganz unabhängig von der Dicke der Baumwollenhüllen. Erst bei Temperaturen von — 70° aufwärts machten sich Unterschiede geltend, weil dann die Einstrahlung durch die Mäntel deren Dicke proportional behindert wurde. Bei der Reinigung des Chloroforms durch Auskrystallisiren ergaben sich eigenartige, auf den ersten Anblick völlig unerklärlich scheinende Verhältnisse. Wurde eine Portion Chloroform in einen Refrigerator gebracht, dessen Temperatur durch Verdunsten von flüssigem Lachgas auf — 120° gehalten war, so schied sich bei zunehmender Abkühlung des Chloroforms, etwa bei — 40 bis — 50°, zuerst eine Trübung aus, die abfiltrirt wurde. Nach einiger Zeit sank dann das Thermometer auf — 68,5°, blieb hier stehen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 417—449.

und zahlreiche durchsichtige Chloroformkrystalle setzten sich an den Wänden ab. Die Temperatur von — 68,5° wäre also demnach als Gefrierpunkt des Chloroforms anzusehen. Um den Versuch mit gröfseren Mengen zu wiederholen, benutzte Pictet einen gröfseren Refrigerator, dessen Temperatur auf — 80 bis — 90° abgekühlt wurde und also immer noch unterhalb des Gefrierpunktes des Chloroforms lag. Aber hier fand gegen alle Erwartung keine Erstarrung des Chloroforms statt, trotzdem das Thermometer in demselben bis auf — 81° gesunken war. Eine Unterkühlung, die zuerst vermuthet wurde, lag dabei auch nicht vor, ja die zur Impfung eingebrachten Krystalle und ebenso gröfsere Mengen krystallisirten Chloroforms schmolzen in diesem Refrigerator trotz der weit unter dem oben erwähnten Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Eine Erklärung dieser Erscheinung giebt Pictet auf Grund eingehender Betrachtung der molekularen Vorgänge bei der Erstarrung der Flüssigkeiten, die sich freilich, wie alle solche kinetischen Deductionen, auf eine ganze Reihe unbeweisbarer Hypothesen stützt. In der kälteren Umgebung sollen danach die bei dem Krystallisationsprocefs entstehenden Wärmewellen (Erstarrungswärme) die bei tiefen Temperaturen genügend diathermane Flüssigkeit nach aufsen hin verlassen können, bei höheren Temperaturen dagegen nicht mit genügender Schnelligkeit, um eine reichliche Krystallisation zu gestatten. In einem weiteren Theile der Arbeit wird über physiologische Versuche berichtet, die unternommen wurden, um die Einwirkung sehr tiefer Temperaturen bis zu — 110° auf lebende Wesen, d. h. auf Hunde und auf den Verfasser selbst, zu constatiren. Das bemerkenswerthe Resultat dabei war, dafs Pelze oder Baumwollenhüllen nur bis zu — 70° etwa vor der Kälte schützen, bei tieferen Temperaturen sind sie in Folge ihrer Diathermanität gänzlich wirkungslos. Ein Kältegefühl wird bei — 70° und darunter nicht empfunden, da nicht allein die Haut, sondern der ganze Körper dann Wärmewellen nach aufsen abgiebt. Dies verursacht ein kitzelndes Gefühl bis ins Innere der Glieder hinein. Sehr eigenthümlich ist, dafs die tiefen Temperaturen ausgesetzt gewesenen Individuen den Kälteschacht mit einem starken Hungergefühl verlassen. Pictet selbst erklärt, auf diese Weise von langjähriger Magenindisposition und Appetitlosigkeit geheilt worden zu sein. *R.*

F. A. Waterman. Ein einfaches Calorimeter für die Mischungsmethode[1]). — Das silberne Calorimetergefäfs ist mit Wasser von

[1]) Phil. Mag. 40, 413—421.

Lufttemperatur gefüllt und von einem abgeschlossenen Luftmantel umgeben, der als Kugel für ein Luftthermometer dient. Dieser wird wiederum in ein gröfseres Gefäfs mit Wasser von Zimmertemperatur eingetaucht. In das silberne Gefäfs wird der erhitzte zu untersuchende Körper eingeworfen und darauf läfst man eiskaltes Wasser von bestimmter Temperatur so lange zutropfen, bis die Temperatur ihren alten Werth erreicht hat, d. h. also die Erwärmung durch den heifsen Körper gerade compensirt ist. Dies Verfahren hat den Vorzug, dafs die Strahlung nach aufsen nach Möglichkeit aufgehoben wird. Die Methode hat bei verschiedenen Versuchen brauchbare Resultate ergeben. *R.*

George H. F. Nuttall. Ueber das Junker'sche Calorimeter und den Heizwerth des Berliner Leuchtgases[1]). — Verfasser empfiehlt für die Bestimmung des Heizwerthes von Gasen das Junker'sche Calorimeter. Er prüfte dessen Genauigkeit durch Verbrennung von Wasserstoffgas und fand als Durchschnitt von 30 Versuchen als Heizwerth von 1 g des Gases 34,470 Cal., während nach der Theorie 34,462 Cal. erzeugt werden. Bei 40 Messungen wurde gefunden, dafs das Berliner Gas einen unerwartet constanten Heizwerth besitzt, und zwar im Durchschnitt 5,60 grofse Calorien für das Liter. In der Abhandlung ist eine Abbildung und Beschreibung des Calorimeters gegeben. *Smdt.*

A. Bartoli und E. Stracciati. Neue Bestimmung der specifischen Wärme des Quecksilbers zwischen 0 und 30°[2]). — Die sehr sorgfältig ausgeführten Messungen ergeben in Uebereinstimmung mit Naccari und Winkelmann folgende Werthe:

0°	0,033 583
10°	0,033 563
20°	0,033 493
30°	0,033 348

R.

A. Bartoli und E. Stracciati. Specifische Wärme einiger Metalle[3]). — Die specifischen Wärmen wurden für das Temperaturintervall von 100 bis 115° bestimmt und auf die specifische Wärme des Wassers bei 15° bezogen. Es wurde gefunden:

Platin (mit Spuren von Iridium)	0,032238
Zinn (mit 0,3 pro Mille Eisen, 0,08 pro Mille Blei)	0,055550
Silber (mit 0,47 pro Mille Kupfer, 0,16 pro Mille Blei)	0,055550
Blei (mit 0,3 pro Mille Thallium)	0,030887
Kupfer (mit 1,2 pro Mille Zinn, 1,2 pro Mille Gold)	0,093392
Kupfer (mit 0,05 pro Mille Zinn)	0,093045

R.

[1]) Hygien. Rundschau 5, 351—353. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, I, 380—388. — [3]) Daselbst, S. 389—393.

Zinger und Stscheglajeff. Bestimmung der specifischen Wärmen von Ebonit, Kork und Palmenholz[1]). — Die Bestimmung wurde mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters ausgeführt. Als Kältemantel diente ein metallisches Gefäfs, das mit destillirtem Wasser mit darin schwimmenden Eisstücken gefüllt war. Dieses befand sich in einem mit Eis gefüllten Holzkasten. Die Verschiebung des Quecksilbers wurde an der Capillare abgelesen. Das zu untersuchende Ebonit wurde in der Form einer Kugel, die Holz- und Korkstücke in Form eines Cylinders ausgeschnitten und die beiden Letzteren in ein Glasröhrchen von bekannter Wärmecapacität eingeschlossen, so dafs sie in Wasser untertauchten. Die Erwärmung der Körper wurde mittelst Wasserdampfes in dem Erhitzungsapparat Louguinine's[2]) ausgeführt. Die gefundenen Werthe sind: für das Ebonit = 0,3387, Kork = 0,4852 und Palmenholz = 0,4194. *Tit.*

Berthelot. Ueber die Beziehungen zwischen den latenten Verdampfungs- und Schmelzwärmen bei Körpern derselben Familie und über den Einflufs dieser Beziehungen auf die Berechnung von Entropieänderungen chemischer Systeme[3]). — In der thermodynamischen Formel für den Verdampfungsvorgang: $\frac{L}{T} = (u' - u)\frac{dp}{dT}$ bedeutet L die Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur des Siedepunktes, $\frac{dp}{dT}$ die Aenderung derselben mit dem Druck, u' das specifische Volumen im gasförmigen und u im flüssigen Zustande. Werden sämmtliche Gröfsen auf 1 g-Mol. Substanz bezogen, so wird u' für alle Stoffe gleich, da bekanntlich 1 g-Mol. aller Gase bei analogen Verhältnissen denselben Raum einnimmt. Für Stoffe derselben Classe ist auch u nahezu das gleiche, wie die Kopp'sche Regel für die Molekularvolume der Flüssigkeiten beim Siedepunkt ergiebt. Aufserdem verschwindet u vollständig neben u'. Die Uebereinstimmung verwandter Körper in den physikalischen Eigenschaften bedingt ferner auch die annähernde Gleichheit des Differentialquotienten, so dafs die obige Gleichung schliefslich geschrieben werden kann $L = KT$, in welcher Form sie schon länger als Trouton'sche Regel bekannt ist. Für die Schmelzwärme scheint eine ganz analoge Beziehung zu bestehen, doch ist dieselbe experimentell noch nicht genügend festgestellt. Die Gröfse K ist für die Reihe der normalen Alkohole $C_n H_{n+2} O$ nach Messungen von Louguinine genügend constant gefunden

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 30—37 (Phys. Abth.). — [2]) JB. f. 1894, S. 137. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 4, 133—136.

worden. Auch für die Reihe der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ hat *K* den gleichen Werth, wenn die normalen Dampfdichten eingesetzt werden, und bemerkenswerther Weise sogar auch für das Wasser. In den anderen homologen Reihen ist *K* zwar auch constant, hat jedoch einen etwas verschiedenen Werth. Wenn nun eine chemische Umsetzung zwischen den oben genannten Stoffen stattfindet, z. B. wenn ein Alkohol durch seinen Homologen ersetzt wird, oder eine Säure durch ihre Homologen, oder eine Säure durch einen Alkohol, oder beide durch Wasser, so ändert die Entropie des Systems sich nicht bedeutend. Dazu kommt noch, dafs die molekulare Wärmecapacität homologer Flüssigkeiten ähnliche Beziehungen aufweist wie die Verdampfungswärme. Es ist in diesen Fällen wegen der Constanz der Entropie in dem reagirenden Systeme also zulässig, an Stelle des Principes der Entropie das Princip der maximalen Arbeit anzuwenden. *R.*

Berthelot. Ueber die Beziehung der multiplen Proportionen chemischer Verbindungen und ihrer Bildungswärme [1]. — Lavoisier hatte die Vermuthung aufgestellt, dafs ein Sauerstoffatom bestände aus einer materiellen Grundlage und einer Wärmehülle, die beim Eintritt des Atoms in eine chemische Verbindung in Freiheit gesetzt würde. Hiernach sollte die bei der Bildung der auf einander folgenden Oxydationsstufen desselben Elementes frei werdende Wärme in einer dem Gesetze der multiplen Proportionen analogen Beziehung stehen. Wenn auch die Auffassung des Wesens der Wärme heute eine ganz andere geworden ist, so deuten doch eine Reihe von Thatsachen darauf hin, dafs die von Lavoisier vermuthete Relation nichtsdestoweniger oft Gültigkeit hat. Bei Zusammenstellung des erforderlichen experimentellen Materials mufs vor Allem Rücksicht auf den physikalischen Zustand der Producte Rücksicht genommen werden, da die Uebergangswärmen aus einem Aggregatzustand in den anderen das ganze Bild verschieben können. Am klarsten liegen die Verhältnisse bei der Bildung gasförmiger Producte aus gasförmigen Bestandtheilen. Hier tritt die Regelmäfsigkeit zu Tage, dafs die höheren Oxydationsstufen stets unter gröfserer Wärmeentbindung entstehen als die niederen, dafs aber die Zunahme der Wärmetönung mit steigendem Sauerstoffgehalt geringer wird. So ist dieselbe z. B. für:

$$\begin{aligned} 2NO + O &= N_2O_3 + 21{,}8 \\ 2NO + 2O &= N_2O_4 + 38{,}2 \\ 2NO + 3O &= N_2O_5 + 42{,}0 \end{aligned}$$

>Diff. 16,4
>Diff. 3,2

[1] Ann. chim. phys. [7] 4, 145—213.

Ganz ebenso wie für die Sauerstoffverbindungen verhalten sich die Wärmetönungen für andere chemische Bildungsreactionen, z. B. für die Entstehung der Kohlenwasserstoffe, wie an einigen Zahlen gezeigt wird. Bei den festen Substanzen sind die Verhältnisse aus dem schon erwähnten Grunde nicht ebenso durchsichtig, doch ist dieselbe Regelmäſsigkeit in ihren Grundzügen zu erkennen. Berthelot führt eine groſse Zahl von Beispielen als Beweismaterial an. Wenn die Reihe der verglichenen Stoffe physikalisch denselben Charakter aufweist, so wird die Lavoisier'sche Beziehung nahezu erfüllt, wie z. B. die folgende Reihe der Bildungswärmen von Schwefelsauerstoffverbindungen, bezogen auf die gleiche Menge Sauerstoff, zeigen:

S_2O_2	36,3	S_3O_5	40,8
S_2O_4	38,8	S_4O_5	38,4
S_2O_5	41,6	S_5O_5	39,5

Ganz besonders ist dies der Fall für die homologen Reihen organischer Verbindungen, so daſs die Regel also allgemeine Gültigkeit zu haben scheint und die — freilich ziemlich zahlreichen — Ausnahmen durch Nebenumstände bedingt sein dürften. *R.*

W. Sutherland. Die atomistischen Grundgesetze der Thermochemie[1]). — Sutherland nimmt an, daſs die Bildungswärme einer Verbindung *RS* aus drei Theilen besteht, deren erster nur von *R*, deren zweiter nur von *S* und deren dritter von *R* und *S* abhängt. Die aus den Thomsen'schen Versuchsdaten ermittelten Zahlen für die einzelnen Antheile zeigen einige auffallende Regelmäſsigkeiten, die Sutherland zu der Hypothese führen, daſs die verschiedenen Atomgruppen bei ihrer Vereinigung Wärmetönungen verursachen, die Multipla derselben Wärmequantität sind, die als Einheit der thermochemischen Atomwärme zu bezeichnen wäre. *R.*

Berthelot. Thermochemische Untersuchung über die Substitutionen bei Metallverbindungen[2]). — Der Versuch, bestimmte Gesetzmäſsigkeiten aufzustellen für die Wärmetönungen, die auftreten, wenn in einer Verbindung ein Element durch ein anderes ersetzt wird, ist oft gemacht worden. In Folge der Ueberfülle von vorliegendem Material und der groſsen Verschiedenartigkeit der einzelnen Beobachtungen sind jedoch klare Beziehungen noch nicht aufgefunden worden. Die vorliegende Abhandlung hat den Zweck, eine Sichtung des Materials vorzunehmen, die Zahlenangaben auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen, event. nach neueren Ergebnissen umzurechnen. Auch die in Frage kommenden Grund-

---

[1]) Phil. Mag. [5] 49, 1—52. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 4, 433—434.

sätze, z. B. das Hess'sche Gesetz der Thermoneutralität der Salzlösungen, werden einer Discussion bezüglich des Beweises der Gültigkeit unterzogen. Die als zuverlässig anerkannten Zahlen sind in Tabellen zusammengestellt, die im Einzelnen besprochen werden. Grundlegende allgemeine Gesichtspunkte sind jedoch nicht dabei aufgestellt worden. *R.*

Sp. U. Pickering. Die Bildungswärme der Stoffe im flüssigen und festen Aggregatzustande[1]). — Es wird untersucht, ob die Verbindungswärme der Stoffe die gleiche ist, wenn diese aus festen Componenten oder aus denselben im flüssigen Zustande gebildet werden, also z. B. ob die Wärmeentwickelung gleich ist bei der Reaction: feste Schwefelsäure + Eis oder flüssige Schwefelsäure + Wasser. Man könnte hier aus der Gleichheit auf die Existenz von Hydraten in der wässerigen Lösung schliefsen. Im soeben erwähnten Falle trifft dies in der That zu, in anderen Fällen jedoch nicht, indem die Verbindungswärme im flüssigen Zustande bald kleiner, bald gröfser ist als im festen. In den meisten Fällen tritt das Letztere ein, obgleich im flüssigen Zustande eigentlich in Folge des theilweise eintretenden Zerfalles eine geringere Wärmetönung erwartet werden sollte. Die Gleichheit beider Wärmetönungen verlangt, dafs die Schmelzwärme der Verbindungen gleich ist der Summe derjenigen der beiden unverbundenen Componenten. Dieses trifft nun aber anscheinend zumeist nicht zu, sondern die Schmelzwärme der Verbindung bleibt hinter der Summe der beiden Schmelzwärmen der Componenten zurück, weil das System energieärmer ist. In der folgenden Tabelle sind die von Pickering gegebenen Zahlen zusammengestellt. Die Verbindungswärmen im flüssigen Zustande sind direct beobachtet, die anderen sind daraus mit Hülfe der Schmelzwärmen und specifischen Wärmen berechnet.

	Verbindungswärme		Differenz
	im flüssigen Zustande	im festen Zustande	
$H_2SO_4 + H_2O$	6667	6533	134
$NaOH.H_2O + 2{,}5H_2O$.	5832	3783	2099
$SnBr_4 + 8H_2O$	14906	9748	5158
$C_7H_6(NO_2)_2 + C_{10}H_8$ . .	599	287	312
$C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$	1365	3792	— 2427
$(C_6H_4)(NO_2)_2 + C_{10}H_8$.	— 145	— 12	— 133
$(C_6H_5)_2N_2 + C_6H_6$ . . .	— 1610	— 369	— 1241

R.

[1]) Phil. Mag. [5] 39, 510—528.

Berthelot. Wärmetönung bei Bildung der Salze im festen Zustande[1]. — Die Bildungswärme der Salze im festen Zustande läfst die aus Wirkung der Säure und des Alkalis resultirenden Erscheinungen besser hervortreten, als dies bei der Bildung der Salze in wässerigen Lösungen der Fall ist, weil die hierbei störenden Nebeneinflüsse des Lösungsmittels fortfallen, wie Hydratirung und elektrolytische Dissociation. Im Allgemeinen läfst sich behaupten, dafs die Bildung der Salze derselben Säure mit um so gröfserer Wärmeentwickelung erfolgt, je stärker die entsprechende Basis ist, doch gelang es nicht, zahlenmäfsige Beziehungen etwa zu den Molekulargewichten oder Werthigkeiten der Basen aufzufinden. Die Neigung der Salze, Hydrate zu bilden, scheint jedoch in gewisser Beziehung zur Bildungswärme zu stehen. Auch bei Verbindung derselben Basis mit verschiedenen Säuren besteht eine ähnliche Beziehung. *R.*

Berthelot. Bildung fester Salze aus flüssigen oder gasförmigen Componenten[2]. — Am besten vergleichbar, weil von Nebeneinflüssen gänzlich frei, wären die Wärmetönungen der festen Salze bei Bildung aus fester Säure und fester Basis. Da aber die thermischen Verhältnisse der Säuren oft nicht für den festen Zustand bekannt sind, mufste hier der gasförmige eingesetzt werden oder auch der flüssige. Eine gewisse Compensation ergab sich dann daraus, dafs auch das bei der Reaction entstehende Wasser entsprechend als gasförmig oder flüssig angenommen wurde. Die Wärmetönungen werden im Einzelnen verglichen. Allgemeine Beziehungen ergaben sich indessen nicht. *R.*

Berthelot. Bildung der Salze aus dem Zusammentritt der Anhydride[3]. — Die Wärmetönungen der unter Ausschlufs von Wasser verlaufenden Vereinigung der Säureanhydride und Oxyde werden zusammengestellt und mit einander verglichen. *R.*

G. Arth. Die Berechnung des Brennwerthes der Steinkohlen nach der Dulong'schen Regel[4]. — Sehr viel umstritten wird noch die Frage, ob die Dulong'sche Formel, welche den Brennwerth der Steinkohlen aus der chemischen Zusammensetzung berechnet, Resultate von genügender Zuverlässigkeit ergiebt oder nicht. Bunte spricht sich für, Scheurer-Kestner, Schwackoeffer, Fischer und Alexejeff sprechen sich gegen die Brauchbarkeit der Formel aus. Arth hat sieben Steinkohlenproben untersucht, den Brennwerth experimentell in der calorimetrischen Bombe be-

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] **5**, 145—185. — [2]) Daselbst, S. 185—194. — [3]) Daselbst, S. 194—209. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 820—823.

stimmt und nach der Dulong'schen Formel berechnet. Er findet, dafs die Abweichungen stets weniger als 2 Proc. des Gesammtwerthes betragen und bald in der einen, bald in der anderen Richtung liegen. Er ist der Ansicht, dafs die erreichte Genauigkeit für die Bedürfnisse der Technik hinreichend und somit die Berechnung des Brennwerthes nach der Dulong'schen Formel zulässig ist. *R.*

W. Engelmann. Ueber die Natur der Muskelcontraction[1]. — In der Abhandlung von wesentlich physiologischem Interesse werden die verschiedenen Hypothesen über die Entstehung der Muskelkraft besprochen, wie die chemodynamische, die elektrodynamische und thermodynamische Theorie. Gegen die chemische Theorie, welche die Muskelcontraction direct aus chemischer Anziehung ableiten will, wendet Engelmann ein, dafs höchstens ein Viertelmilliontel der Muskelmasse verbrannt wird, wenn der Muskel bei einer Zuckung sich um 0,001° erwärmt, dafs aber ein so kleiner Theil der Muskelmasse nicht direct das Ganze beeinflussen könne. Wahrscheinlicher findet er die Umwandlung von Wärme in Arbeit, ähnlich wie bei der Dampfmaschine, und den Einwand, dafs die im Muskel gemessenen Temperaturgrade zu niedrig sind, erklärt er für unberechtigt, weil in den wirksamen Elementen sehr viel höhere Temperaturen auftreten könnten, als der Gesammtmuskel aufweist. Dafs wirklich der Muskel Wärme in Arbeit umsetzen kann, zeigte Engelmann, an die von ihm aufgestellte Beziehung zwischen Contractilität und Doppelbrechung anknüpfend, durch folgenden Versuch. Eine Violinsaite wurde in Wasser von einer Drahtspirale umgeben so angebracht, dafs sie auf einen Schreibhebel wirken konnte. Erhitzte man die Spirale durch einen Strom, wobei das Wasser sich nicht merklich erwärmte, so verkürzte sich die Saite sehr schnell und zeichnete eine Art Zuckungscurve, indem sie sich periodisch wieder verlängerte. Etwa 20 Proc. der Wärme wurden hierbei in Arbeit umgesetzt. Aehnlich wie die thermische wirkt auch die chemische Quellung und es scheint, dafs die Muskeln einen doppeltbrechenden Eiweifskörper enthalten, der in Folge seiner chemischen Quellung als Sitz der Empfindlichkeit für äufsere Reize anzusehen sein dürfte. *R.*

A. Chauveau. Vergleichung der Muskelerwärmung im Falle positiver und negativer Arbeitsleistungen[2]. — Chauveau hat früher nachgewiesen, dafs die Muskelarbeit während der statischen

---

[1] Lond. R. Soc. Proc. 57. 411—432. — [2] Compt. rend. 121, 26—30, 91—97.

Contraction in der Erzeugung einer elastischen Kraft besteht, deren Werth der Muskelverkürzung und dem geleisteten Zuge proportional ist, und dafs die bei der Muskelanspannung umgesetzte Energiemenge genau proportional ist der geleisteten Zugkraft und dem Grade der Muskelverkürzung. Er machte ferner die Voraussetzung, dafs dies ebenso der Fall wäre bei der dynamischen Contraction, d. h. dem Heben oder Senken eines Gewichtes. Der Ausgleich der Zugkraft der gehobenen Last durch den Muskelwiderstand während des Hebens und des Senkens verlangt in der That die Erzeugung einer elastischen Kraft und einen Energieumsatz, den man nach denselben Gesetzen wie bei der statischen Arbeit berechnen zu dürfen glauben könnte. Es ist aber sehr fraglich, ob die Arbeit, welche durch die Ortsveränderung des Gewichtes selbst bedingt wird, nicht die Verhältnisse wesentlich beeinflufst. Um dieses festzustellen, sind von Chauveau die Erwärmungen gemessen, welche der Armmuskel einer Versuchsperson beim Heben oder Senken eines 4 kg schweren Gewichtes in bestimmter regelmäfsiger Weise erlitt. Es ergab sich bei den Hebungen eine Temperaturzunahme von 0,108°, bei den Senkungen nur von 0,095°. Eine andere Versuchsreihe, bei der das Gewicht 5 kg schwer war, ergab bei Hebung 0,121, bei Senkung 0,093°. Auch der Oberschenkelmuskel wurde zu Versuchen herangezogen, indem seine Erwärmung beim Treppenaufstieg und beim Abstieg der Versuchsperson festgestellt wurde. Beim Aufstieg betrug die Erwärmung 0,310°, beim Abstieg 0,239°. Es ist hierdurch also zweifellos festgestellt, dafs ein Muskel bei positiver Arbeit stärker, bei negativer Arbeit weniger erwärmt wird. Durch eine Discussion der in Frage kommenden physiologischen und mechanischen Gesichtspunkte gelangt Chauveau zu folgender Erklärung für diese Differenz: Die negative Arbeit setzt weniger Energie um als die positive, weil letztere eine gröfsere Muskelanstrengung erfordert. Im Falle der positiven Arbeitsleistung entnimmt der Muskel die Energie, mit welcher er seine physiologische Elasticitätskraft erzeugt, ausschliefslich den chemischen Vorgängen, die sich dann im Muskelgewebe abspielen. Bei negativer Arbeitsleistung aber wird ein Theil der Energie durch die Zerstörung der mechanischen Arbeit geliefert, die freilich im Moment des Hebens auch erst aus der chemischen Umsetzung im Muskel gewonnen wurde. *R.*

M. Rudolphi. Ueber Lösungs- und Dissociationswärmen [1]). —

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 277—300.

Die gesammte Wärmetönung bei der Auflösung eines nicht dissociirten Salzes kann mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie berechnet werden, wenn man die Löslichkeiten des Salzes bei verschiedenen Temperaturen kennt. Die Formel lautet:

$$W = -\frac{1{,}98}{1000}\frac{T^2}{C}\frac{dC}{dT},$$

wo C die Gesammtconcentration des Salzes in Grammmolekülen, T die absolute Temperatur bedeutet und W in Kilogrammcalorien gemessen ist. Die Löslichkeiten einiger Silbersalze der Fettsäuren sind von Raupenstrauch[1]) und Sedlitzky[2]) mit der wünschenswerthen Genauigkeit bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt und Rudolphi berechnet aus diesen Zahlen folgende Werthe der Wärmetönung W bei 25° für die Auflösung des nicht dissociirten Antheils:

Silberacetat	— 2,775 kg-Cal.
Silberpropionat	— 3,073
Silberbutyrat	— 2,557
Silberisobutyrat	— 1,725
Silberisovalerianat	— 2,340

Die Wärmetönungen sind durchweg negativ, d. h. die Salze lösen sich unter Aufnahme von Wärme. Die Salze erleiden nun aber bei der Auflösung eine elektrolytische Dissociation, die ebenfalls mit einer Wärmetönung verbunden ist und zur oben berechneten Wärmemenge hinzukommt. Dieser Antheil der letzteren kann bestimmt werden, wenn die Dissociationsgrade der Salze bei verschiedenen Temperaturen bekannt sind. Dann ist:

$$Q = -T^2 \cdot \frac{dC^2}{dT}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{2}{C_2}\right),$$

wo C_1 die Concentration der nicht zerfallenen Moleküle, C_2 die der Ionen bezeichnet. Der Grad der Dissociation ist zu berechnen, wenn die Leitfähigkeiten der Salze bei der fraglichen Verdünnung λ_0 und bei unendlicher Verdünnung $\lambda\infty$ bekannt sind. Mit Einführung dieser Gröfsen geht obige Beziehung über in

$$Q = \frac{1{,}98\,T^2}{1000}\,\frac{2\lambda_\infty - \lambda v}{\lambda_\infty - \lambda v}\left(\frac{1}{\lambda_\infty}\frac{\partial\lambda_\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda v}\frac{\partial\lambda v}{dT}\right).$$

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten benutzte Rudolphi sorgfältig gereinigte Präparate der oben erwähnten Silbersalze. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen an gesättigten

---

[1]) JB. f. 1885, S. 99. — [2]) JB. f. 1887, S. 1736.

Lösungen ausgeführt. Die λ_∞ wurden berechnet aus den Leitfähigkeiten der entsprechenden organischen Natronsalze, sowie des Natriumnitrats und Silbernitrats mit Hülfe von Kohlrausch's Gesetz. Die Dissociationswärmen Q wurden dann mit Einsetzung der gefundenen λ-Werthe bei 25° berechnet:

Silberacetat	— 0,473
Silberpropionat	— 1,371
Silberbutyrat	— 0,838
Silberisobutyrat	— 0,874
Silberisovalerianat	— 1,022

Die wirkliche Lösungswärme L konnte nunmehr ermittelt werden, da die Beziehung

$$L = Q \frac{\lambda v}{\lambda_\infty} + W$$

sie mit den beiden schon erhaltenen Gröfsen Q und W in Beziehung setzt. Es ist dann die Wärmetönung L bei 25°:

Silberacetat	— 3,120
Silberpropionat	— 4,103
Silberbutyrat	— 3,005
Silberisobutyrat	— 2,357
Silberisovaleriat	— 3,025

Die Gröfsen Q, W und L sind hier nur für die Temperatur von 25° wiedergegeben. Die Arbeit von Rudolphi enthält die gleiche Berechnung dieser Zahlen auch für die Temperaturen von 30° und 35°. *R.*

J. J. van Laar. Zur Berechnung von Lösungswärmen aus der Löslichkeit[1]). — Rudolphi hatte zwischen der gesammten Wärmetönung L bei der Auflösung eines sich dissociirenden Salzes, der Dissociationswärme Q und der Lösungswärme für nicht dissociirtes Salz W die Beziehung aufgestellt:

$$L = Q \frac{\lambda v}{\lambda_\infty} + W$$

(siehe vorstehendes Referat). van Laar ist der Ansicht, dafs diese Beziehung vielmehr lauten mufs, wenn der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$ eingeführt wird:

$$L = Q \frac{\alpha}{2 - \alpha} + W.$$

Diese Formel trägt dem Umstande Rechnung, dafs bei einer Aenderung der Concentration des Salzes auch der Dissociations-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 545—549.

grad ein anderer wird, was von Rudolphi übersehen wurde. Einen zweiten Fehler in den Rechnungen von Rudolphi findet van Laar darin, dafs die Gröfse W nach einer für Nichtelektrolyte gültigen Formel

$$\frac{W}{2\,T^2} = \frac{d \log C}{d\,T}$$

und nicht nach der hier richtigen Beziehung

$$\frac{W}{2\,T^2} = \frac{d \log (1-\alpha)\,C}{d\,T}$$

berechnet wird. Werden diese Fehler vermieden, so ergeben sich für L die folgenden Zahlen:

Silberacetat	— 4,408
Silberpropionat	— 4,709
Silberbutyrat	— 4,401
Silberisobutyrat	— 2,902
Silberisovalerianat	— 4,143

R.

H. Jahn. Berichtigung [1]. — Von Bredig wurde darauf aufmerksam gemacht, dafs in der Rechnungsweise von Rudolphi (siehe Referat) die Wärmetönung bei der Auflösung des nichtdissociirten Antheiles der Salze angesetzt ist zu

$$W = -\frac{T^2}{C}\frac{d\,C}{d\,T} \quad \text{anstatt} \quad W = -\frac{T^2}{C_1}\frac{d\,C_1}{d\,T},$$

wo C die gesammte Salzconcentration, C_1 die Concentration des nichtdissociirten Antheiles $C_1 = C(1-\alpha)$ bedeutet. Die wirklich entwickelte Wärmemenge L berechnet sich dann vielmehr aus der Beziehung:

$$L = -\frac{T^2}{C_1 + C_2}\left(\frac{\partial\,C_1}{\partial\,T} + \frac{2\,\partial\,C_2}{d\,T}\right)$$

und man erhält so die Werthe für 25°:

Silberacetat	— 4,45
Silberpropionat	— 5,13
Silberbutyrat	— 4,41
Silbervalerianat	— 4,18

R.

E. Solvay. Die mechanische Erzeugung sehr tiefer und sehr hoher Temperaturen [2]. — Solvay hat früher nachgewiesen, dafs für ein vollkommenes Gas die Compressionsarbeit ebenso wie die Entspannungsarbeit constant ist für jede der adiabatischen Compressionen oder Entspannungen, die nach einander in dem-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 550—551. — [2]) Compt. rend. 121, 1141—1143.

selben Cylinder ausgeführt werden zwischen denselben Grenzen des Druckes und bei Temperaturen, die allmählich steigen oder fallen. Da die Compression Wärme, die Entspannung Kälte erzeugt, so folgt also aus obigem Princip, dafs bei jeder Compression oder Entspannung der gleiche Betrag an Wärme oder Kälte frei wird. Bedient man sich einer Vorrichtung, die systematisch die frei gewordene Wärme oder Kälte auf die nächste zur Compression oder Dilatation gelangende Gasmenge überträgt, so kann man einerseits bis zur Schmelztemperatur des Materials der Compressionsvorrichtung, andererseits bis zur Verflüssigungstemperatur des Gases gelangen. Die gröfste Temperaturerniedrigung, die Solvay auf diese Weise erhielt, betrug — 95°. Dann war der Kälteverlust durch Abstrahlung so grofs, dafs er nicht mehr durch die neu erzeugte Kälte compensirt werden konnte. Mit vollkommeneren Apparaten würden aber natürlich weit tiefere Temperaturgrade leicht zu erreichen sein. *R.*

Cailletet. Bemerkungen zu einer Arbeit von E. Solvay über die mechanische Erzeugung von extremen Temperaturen[1]). — Seit 1877 ist es allmählich gelungen, nur durch die Entspannung der comprimirten Gase die sogenannten permanenten Gase zu verflüssigen. Es ist anzunehmen, dafs das auch für den Wasserstoff gelingt. Dann kann man mit Hülfe von flüssigem Wasserstoff in bisher ganz unzugänglichen Temperaturgebieten arbeiten. *W. A. R.*

Strahlung. Brechung. Spectroskopie.

Dr. B. Walter, wissenschaftlicher Hülfsarbeiter am physikalischen Staatslaboratorium, Hamburg. *Die Oberflächen- und Schillerfarben.* Mit 8 Abbildungen und einer Tafel. 8°, VI u. 122 Seiten. Braunschweig 1895. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis Mk. 3,60. — Die Oberflächen- und Schillerfarben, die durch auswählende Reflexion der Strahlen des weifsen Lichtes an der Oberfläche stark absorbirender Farbstoffe zu Stande kommen, werden nach ihrer Natur und Entstehung klar und leicht verständlich erörtert. Die Darstellung dient dem Zweck, den Zoologen, Botaniker, Mineralogen und Chemiker mit der Ursache dieser Erscheinungen, zu denen z. B. der Schimmer auf Schmetterlingsflügeln, die Oberflächenfarbe vieler Metalle und Erze, die Farbe des Fuchsins gehören, vertraut zu machen. Für den Chemiker insbesondere sind diese Erscheinungen von Wichtigkeit, da sie nicht nur an den

[1]) Compt. rend. **121**, 1143—1144.

festen Farbstoffen, sondern auch an den Lösungen auftreten. Die Beziehungen und Unterschiede dieser Erscheinungen zu der Fluorescenz hätten vielleicht mehr hervorgehoben werden sollen. Auch für die Theorie der festen Lösungen, insbesondere für die Oberflächenfarben gefärbter Fasern sind die hierher gehörigen Erscheinungen von Bedeutung. Der Verfasser, der selbst experimentell und theoretisch unsere Kenntnifs dieses Gebietes gefördert hat, kann für das Eindringen in das Verständnifs des wichtigen, nicht besonders schwierigen, aber trotzdem wenig bekannten Gegenstandes als bester Führer empfohlen werden. *Bdl.*

C. Bohn. Ueber Flammen und leuchtende Gase [1]). — Wird der Luftzutritt bei einem Teclubrenner so geregelt, dafs die Flamme gerade nirgends mehr an kalte Körper Rufs ablagert, also keine das helle „Leuchtflammenlicht“ verursachende Abscheidung fester Kohlentheilchen mehr statt hat, so besteht die Flamme aus fünf charakteristischen Theilen, dem Innenkegel über der Brennerrohröffnung, dem Mantel, dem Aufsenkegel, dem Saum und einer schwach leuchtenden Hülle, die alle besondere Färbungen erkennen lassen. Bohn untersuchte die Flammen verschiedener Gase mit Hülfe eines Spectroskopes und gelangte zu folgenden Hauptergebnissen: Es ist nicht richtig, dafs leuchtende Gase und Dämpfe immer discontinuirliche Spectren geben. Bei gewöhnlicher Verbrennung liefern sie continuirliche Spectren, nur bei der explosiven Verbrennung geben Kohlenwasserstoffe Bandenspectren, jedoch nicht der Wasserstoff, noch das Kohlenoxyd, noch der Schwefelkohlenstoffdampf. Hingegen wurden Bandenspectren erhalten beim Durchgang von Inductionsfunken durch verdünnte Gase. Die discontinuirlichen Spectren kohlenstoffhaltiger Gase sind nicht identisch, sie sind nur ähnlich. Die Unterschiede in den Spectren verschiedener solcher Gase sind gröfser, als sie bei demselben Gase durch Aenderung der Dichte, der Dicke der leuchtenden Schicht und der Temperatur hervorgebracht werden, die Verschiebungen der einzelnen Theile gegen einander sind verschiedenen Sinnes. Es scheint Bohn ferner nicht möglich, ein bestimmtes Bandenspectrum des Kohlenstoffs anzugeben. Selbst das Kennzeichen, dafs die weniger brechbaren Ränder aller Kohlenstoffbanden scharf, die stärker brechbaren verwaschen sein sollen, trifft nicht zu. *R.*

J. Evershed. Versuche über die Strahlung glühender Gase [2]). — Es wurden die Strahlungen im sichtbaren Theile des Spectrums untersucht für die glühenden Dämpfe einer Reihe von Elementen,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 219—239. — [2]) Phil. Mag. [5] 39, 460—476.

besonders von Jod und Natrium. Der durch Erhitzen von Jod in einem Glasrohre erzeugte Joddampf strahlte ein glänzend röthliches Licht aus, sowohl wenn das Rohr verschlossen wie wenn es offen, also mit der Luft in Verbindung war. Auch die Gegenwart von Stickstoff und Kohlensäure erwies sich als belanglos, nur bei Anwesenheit von Wasserstoff nahm die Intensität der Lichtemission nach einiger Zeit ab, vermuthlich in Folge der allmählich erfolgenden Bildung von Jodwasserstoff. Bei sehr grofser Verdünnung erschien der Joddampf violett. Bemerkenswerth ist, dafs das Absorptionsspectrum nicht mit dem continuirlichen Emissionsspectrum identisch war, sondern genau wie bei weniger hoch erhitztem Joddampf aus einzelnen Streifen bestand. Genau ebenso lagen die Verhältnisse bei hoch erhitztem Bromdampf, das Emissionsspectrum war auch hier continuirlich im Gegensatz zu dem bandenförmigen Absorptionsspectrum. Waren die Erscheinungen hier schon schwächer, so war dies in noch höherem Grade beim Chlor der Fall. Eine besondere Vorrichtung erwies sich bei letzterem als nöthig, um die Emission des glühenden Gases neben derjenigen der rothglühenden Glaswände sichtbar zu machen. Mit diesem Kunstgriffe erschien auch hier ein continuirliches — im Gesammteindruck grünes — Emissionsspectrum, das von dem Absorptionsspectrum erheblich verschieden war. Aehnliche Resultate erhielt Evershed für die Spectra von Schwefel-, Selen- und Arsendampf, jedoch nicht für Phosphordampf, und er kommt deshalb zu dem Schlusse, dafs diejenigen Gase continuirliche Spectren emittiren, die selective Absorption zeigen, also selbst gefärbt sind. Der manchmal zwischen festen Körpern und Gasen gemachte Unterschied, dafs nur die ersteren im glühenden Zustande continuirliche Spectra emittiren, existirt also thatsächlich nicht. Es bleibt indessen noch die Frage offen, ob die continuirliche Emission der von Evershed untersuchten Dämpfe auf rein thermische Wirkung zurückzuführen ist oder vielmehr eine Folge der theilweise eintretenden Dissociation, z. B. von J_2 in $2J$, von S_8 in $4S_2$ ist. Die partielle Dissociation kommt ja durch ein Gleichgewicht häufiger Spaltungen und Wiedervereinigungen der Moleküle zu Stande und es wäre nicht ausgeschlossen, dafs eine oder beide Reactionen mit Lichtemission vor sich gehen. Dies hält Evershed aber für ausgeschlossen, denn das Chlor ist bei 1200° und Atmosphärendruck fast gar nicht dissociirt, um so viel weniger also bei den geringeren Temperaturen (etwa 500), die bei seinen Versuchen in Betracht kamen. (Dafs keine Dissociation bemerkbar ist, darf aber nicht als Beweis dafür angesehen werden,

dafs keine Spaltungen und Wiedervereinigungen eintreten, sondern es beweist nur, dafs letztere viel leichter und schneller vor sich gehen als die anderen. D. Ref.) Evershed schliefst also, dafs auch bei den Gasen genau wie bei den festen Körpern das continuirliche Spectrum durch reine Wärmewirkung zu Stande kommt. Genauer wurde dann noch die Emission des glühenden Natriumdampfes untersucht, und zwar indem besondere Sorgfalt darauf verwendet wurde, alle Stoffe auszuschliefsen, wie Sauerstoff und Wasserdampf, die zu chemischen Umsetzungen mit dem Natrium hätten Anlafs geben können. Evershed bemerkte, dafs auch der Natriumdampf in der ersten Zeit, also bei noch nicht genügender Erhitzung, ein continuirliches Spectrum ausstrahlte, das mit dem correspondirenden Absorptionsspectrum durchaus im Einklange stand. Der Dampf erschien zuerst violett, dann traten nach und nach die anderen Farben, grün und roth, hervor, während die weniger brechbaren Strahlen verschwanden. Schliefslich blieb nur die gelbe D-Linie übrig. *R.*

P. Pettinelli. Ueber die Minimaltemperatur des Leuchtens[1]. — Es wurde die Minimaltemperatur bestimmt, bei der ein Körper anfängt sichtbar zu werden in ihrer Abhängigkeit von der scheinbaren Gröfse der leuchtenden Fläche und von dem Emissionsvermögen der erwärmten Substanz. Ein verticaler Cylinder aus Gufseisen von 30 cm Höhe und 14 cm Durchmesser, dessen Oberfläche zwei Vertiefungen zur Aufnahme von Thermometern und Vergleichssubstanzen enthielt, wurde von einem eisernen Mantel umgeben, durch Bunsenbrenner bis auf 400° erhitzt und während des Erkaltens im Dunkeln aus der Entfernung von 60 cm von oben her beobachtet. Die Temperatur, bei welcher die Lichtemission verschwand, wurde durch Interpolation aus dem Stande eines Luftthermometers kurz vor und nach dem Verschwinden mit einem Fehler von etwa 3° bestimmt. Das Licht war in höheren Temperaturen röthlich, verblafste jedoch etwa 10° oberhalb des Verschwindens zu einem Scheine von unbestimmter Farbe. Sehr stark emittirende Substanzen, wie Auer'sche Glühkörper, wurden auf die Oberfläche des Eisenblocks gelegt. Sie leuchteten weit stärker als das Eisen, ihre Lichtemission hielt auch noch unter der Minimaltemperatur des Eisens an. Für spiegelnde Flächen und besonders für Glas dagegen liegt die Verschwindungstemperatur um 20° und noch mehr höher. Die Minimaltemperatur für Eisen lag bei 404°, die Beobachtungen durch verschiedene Personen

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 107—111.

wichen nur um etwa 6° von einander ab. Von grofsem Einflufs auf die Bestimmung der Minimaltemperatur war dagegen die Gröfse der beobachteten Fläche. Wenn dieselbe durch einen Schirm theilweise abgeblendet wurde, so konnte das Leuchten aus der gleichen Entfernung erst bei viel höherer Temperatur wahrgenommen werden. War nur ein Vierzigstel der Oberfläche sichtbar, so stieg die Minimaltemperatur um 6°, bei Verminderung auf den zweihundertsten Theil um 20°, auf den vierhundertsten Theil um 40° und auf den achthundertsten Theil um mehr als 60°. Es scheint daher, dafs die von verschiedenen Autoren gefundenen verschiedenen Werthe auf die abweichenden Gröfsenverhältnisse der beobachteten Flächen zurückzuführen sind. *R.*

Chas. E. St. John. Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen und über den Auer'schen Brenner [1]. — Die von St. John unternommenen Versuche sollten Aufklärung darüber bringen, ob beim Auerstrumpf die bedeutende Lichtausstrahlung nur gemäfs dem Kirchhoff-schen Gesetze erfolgt oder ob noch neben der regulären Strahlung Luminescenzerscheinungen in Frage kommen. Zunächst konnte nachgewiesen werden, dafs dem Glühkörper fast gar kein Phosphorescenzvermögen zukommt, kaum mehr als einem gewöhnlichen Stück weifsen Papiers; ebenso war keine bemerkenswerthe Fluorescenz zu beobachten. Bei Bestrahlung mit Kathodenlicht leuchtete der Glühkörper nur schwach bläulich. Um das Emissionsvermögen des Körpers in höheren Temperaturen mit demjenigen des Platins zu vergleichen, wurde ein galvanisch zum Glühen erhitztes Platinblech auf einer Seite mit Schichten der Oxyde überzogen. Dabei zeigte sich aber, dafs diese Oxydschichten im Allgemeinen an ihrer freien Oberfläche nicht die Temperatur des Platins annehmen und dafs deshalb Vergleiche zwischen der mit Oxyd bedeckten und der freien Seite des Platins nicht zulässig waren. Gute Resultate wurden jedoch erhalten bei Benutzung eines auf Temperaturen von 1100 bis 1200° gleichmäfsig geheizten Ofens. Die Strahlung, welche von irgend einem Körper in einem gleichförmig temperirten, fest geschlossenen Heizraum herkommt, hat nach Kirchhoff sehr nahe dieselbe Beschaffenheit, als käme sie von einem schwarzen Körper, und kann daher zu absoluten und relativen Messungen über Strahlung gebraucht werden. Durch solche Messungen zeigte es sich nun, dafs die Bestandtheile des Auer'schen Glühkörpers als rein thermactive Körper strahlen, d. h. pro-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 56, 433—450.

portional ihrer Temperatur. Das Strahlungsvermögen der einzelnen Oxyde war für Licht von der Wellenlänge $\lambda = 0{,}515$ im Vergleich zu demjenigen des Platinblechs: Magnesiumoxyd 3,81, Zirkonoxyd 4,04, Erbiumoxyd 3,35, Lanthanoxyd 2,27. Diesem hohen Emissionsvermögen verdankt der Auerbrenner seine Leuchtkraft. Weiterhin wurde der Grund für die allmähliche Abnahme des Strahlungsvermögens beim Auerbrenner festgestellt, indem die Dicke der einzelnen Fäden des Gewebes an einem frisch hergestellten und danach 22 Stunden geglühten Auerstrumpfe gemessen wurde. Es ergab sich, dafs die Fäden vom Durchmesser 0,177 mm auf 0,152 zusammenschrumpfen. Die hierdurch bewirkte Verkleinerung der Oberfläche, also der Strahlungsfläche und Heizfläche, ist der Grund für die allmähliche Abnahme des Strahlungsvermögens. *R.*

E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber Lichtemission organischer Substanzen in gasförmigem, flüssigem und festem Zustande [1]. — Eine Fluorescenz gasförmiger Stoffe war bisher nur in einzelnen Fällen beobachtet worden. Wiedemann u. Schmidt konnten jedoch die Fluorescenz bei einer ganzen Reihe organischer Körper im Dampfzustande nachweisen, so bei Reten, Phenanthren, Anthracen, Anthrachinon, Chrysen, Indigo, Naphtalin, Naphtazarin. Besonders beim letzten tritt eine sehr schöne braune Fluorescenzfarbe auf, wenn man das erregende Licht durch ein blaues Glas gehen läfst. Im Allgemeinen zeigte sich, dafs die fluorescirenden Körper in Lösungen ein im Violett oder Ultraviolett gelegenes Absorptionsspectrum ergaben. Die Emissionsspectra waren durchweg gegen die Absorptionsspectra im Sinne der Stokes'schen Regel nach der Seite der weniger brechbaren Strahlen hin verschoben. Es liegen also hier Fluorescenzspectra im gewöhnlichen Sinne des Wortes vor, d. h. Spectra, welche nicht dem Maximum der Emissionsstreifen entsprechen. Wenn organische Körper in Dampfform durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebracht werden, so erhält man in den meisten Fällen nicht charakteristische Verbindungsspectra, sondern die beim Zerfall der Substanzen entstehenden Spectra des Kohlenoxyds, Kohlenstoffs, Kohlenwasserstoffs oder des Cyans. Relativ stabile Substanzen aber, besonders solche, die mehrere Ringe enthalten, zerfallen nicht unter dem Einflufs der Entladungen und in mehreren solchen Fällen erhielten Wiedemann und Schmidt mit Hülfe einer besonderen Vorrichtung Verbindungsspectra. Der Kunstgriff bestand im Wesentlichen darin, dafs die im Entladungsrohr gebildeten

---

[1]) Ann. Phys. [2] 56, 18—26.

Zersetzungsproducte abgesaugt und fortdauernd durch frischen Dampf ersetzt wurden. Die meisten der Dämpfe leuchteten blau bis violett und zwar ist zu constatiren, dafs die Farbe mit steigendem Kohlenstoffgehalte sich nach dem violetten Ende des Spectrums zu verschiebt. Dafür, dafs die beobachteten Emissionsspectra den Molekülen selbst zukommen, spricht die vollkommene Analogie mit der Fluorescenzfarbe in dampfförmigem und gelöstem, sowie mit der Kathodoluminescenzfarbe im geschmolzenen Zustande. Wie bei den Spectren der Photoluminescenz fallen auch hier die Spectra der Emission und Absorption nicht zusammen, erstere sind vielmehr nach dem Roth hin verschoben. Der Kirchhoff'sche Satz gilt also hier nicht. Die Luminescenz von Flüssigkeiten unter dem Einflufs der Kathodenstrahlen war bisher noch nicht untersucht worden, weil die entstehenden Dämpfe stets das Vacuum verschlechterten und die Ausbildung der Kathodenstrahlen dadurch verhinderten. Wiedemann und Ebert wandten aber auch hier den bereits oben erwähnten Kunstgriff an, die gebildeten Dämpfe fortdauernd abzusaugen. So gelang es, Luminescenzerscheinungen bei Bestrahlung folgender Substanzen im geschmolzenen Zustande zu erhalten: Reten, Phenanthren, Anilin und Diphenylamin. Die Farbe war durchweg auch hier blau bis violett. Die Substanzen selbst färbten sich bei der Bestrahlung braun. Eine Reihe organischer Körper wurden ebenso im festen Zustande untersucht. Während aber die Farbe der Kathodoluminescenz im flüssigen Zustande fast gleich der des Dampfes war, zeigten die festen Körper in vielen Fällen ganz wesentliche Unterschiede. So leuchtet Anthracen im festen Zustande grün, als Dampf blau, Anthrachinon fest gelbgrün, als Dampf blaugrün. Bei Chrysen, Reten, Phenanthren dagegen war kein wesentlicher Unterschied zwischen der Luminescenzfarbe der flüssigen, dampfförmigen und festen Substanz zu erkennen. Eine Gleichheit der Farbe in allen drei Zuständen macht es sehr wahrscheinlich, dafs stets dieselben Complexe das Licht aussenden. Bei den Fällen gröfserer Abweichung mufs man annehmen, dafs dies nicht mehr der Fall ist, sondern dafs etwa die Luminescenz im flüssigen und dampfförmigen Zustande Vorgängen innerhalb nur eines Moleküls entspricht, bei der Luminescenz im festen Zustande aber durch benachbarte Moleküle Störungen hervorgerufen werden. *R.*

Max Rubner. Die strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygienischer Hinsicht [1]). II. Ueber die Gröfse der Wärme-

[1]) Arch. Hyg. 23, 193—293.

strahlung einiger Beleuchtungsvorrichtungen. — Die Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, ganz bestimmte Beziehungen zwischen der Wärmestrahlung und der Lichtstrahlung zu finden. Es wurden daher immer gleichzeitig die Gesammtwärme im Calorimeter nach Junker, die Lichtstärke mit dem Photometer nach Weber und die strahlende Wärme mittelst eines Thermomultiplicators bestimmt. Als Lichtstärkeneinheit galt eine Spermacetkerze. Wie man von vornherein erwarten konnte, herrscht keine Proportionalität zwischen der Helligkeit und der Wärmestrahlung.

Beleuchtungskörper	Lichtstärke	Wärme pro Kerze und Stunde in Cal. nach Abzug der Wärme des Wasserdampfes	g-cal. pro cm² in 1 Min. Abstand vom Multiplicator 37,5 cm 0,00000	Mittel in Mikrocal.
Wachs	1	?	1158	10—81
Paraffin	1	73	1015	
Talg	1	77	1055	
Stearin	1	82	1095	
Leuchtgas:				
Einlochbrenner	1	110	1053	
Schnittbrenner	1—2	102,5	1405	
"	3,5—5	—	902	
"	6,4—16,5	73,2	776	5,33—7,76
"	20,0—24,0	—	533	
Argandbrenner	8	—	933	7,27
"	14	—	677	
"	18	—	777	
"	20	48,47	693	
"	34	48,47	760	
Auerlicht, neu	65	7,92	116	1,25
" "	67	7,97	131	
" "	57	8,30	129	
Petroleumflachbrenner	2,7	75,70	1354	14,44
Petroleumduplexbrenner	17,3	42,72	1697	
"	16,0	36,0	1400	
Petroleumrundbrenner	50,0	30,06	1322	
Elektr. Glühlicht	1,8	35,88	6245	
" "	1,2	31,74	2594	
" "	11	2,39	253	2,63
" "	30	6,08	299	
" "	70	3,21	238	

Natürlich ist für verschiedene Beleuchtungsarten die Wärmestrahlung in sehr grofsen Grenzen verschieden, wie aus vorstehender Zusammenstellung ohne Weiteres ersichtlich ist. Die relative strahlende Wärme ist also von der Gesammtwärme unabhängig und ist am gröfsten bei den Petroleumbrennern. Aufserordentlich günstige Resultate geben das Gasglühlicht und das Bogenlicht, die eine sehr kleine Wärmestrahlung besitzen. Aufserdem läfst sich feststellen, dafs die Brennergröfse einen wesentlichen Einflufs ausübt. Beim Gasglühlicht ist natürlich der Glühstrumpf und die Benutzungsdauer von Einflufs. Bezeichnet man mit Ausnutzbarkeit einer Flamme die in Meterkerzen ausgedrückte Lichtmenge, so ergiebt sich Folgendes:

	Ausnutzbarkeit	
	Gr_2	Gr_1
Kerzen	33,7	20,22
Petroleum	36,2	21,75
Schnittbrenner	67,1	40,50
Argandbrenner	53,9	33,50
Elektr. Glühlicht	149,1	89,5
Gasglühlicht	273,9	164,3
Bogenlampe	649,0	389,9

Hier bedeutet Gr_1 den idealen, Gr_2 den praktischen Bestrahlungswerth. *Mr.*

M. Rubner. Die strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygienischer Beziehung [1]). III. Die Beziehung der strahlenden Wärme zum Lichte. — Verfasser bespricht zunächst den Einflufs, den die festen Theile einer Beleuchtungsvorrichtung auf die Wärmestrahlung ausüben. Dabei kommt es nicht auf den Gesammtwerth der dunkeln Strahlung aller Theile an, sondern man mufs den Einflufs der wesentlichen Theile getrennt untersuchen. Bei einer Argandlampe wird durch den nothwendigen Cylinder die Lichtentwickelung stärker herabgedrückt als die Wärmestrahlung. Bei kleineren Brennern können die festen Theile einen erheblichen Theil der Wärmestrahlung übernehmen bis zu 51 Proc., bei gröfseren Modellen bis zu 34,3 Proc. Gasglühlicht verhält sich insofern anders, als hier der Cylinder die Wärmestrahlung, die ihren Hauptsitz im Glühkörper hat, erheblich herabsetzt, viel stärker als die Lichtstrahlung. Bei elektrischen Glühlampen wird nur wenig Licht von der Glashülle absorbirt. Die Petrollampen

[1]) Arch. Hyg. 23, 297—342.

sind die schlechtesten in dieser Beziehung. Eine Gesundheitslampe von Schuster und Baer gestattete durch Anwendung eines doppelten Cylinders, die Wärmestrahlung um 49 Proc. herabzumindern, während die Lichtentwickelung nur wenig geändert wird. Aus diesem geht besonders hervor, dafs auf eine richtige Construction des Cylinders sehr viel ankommt. Verfasser sucht dann seine Ansichten über die Quellen der Wärmestrahlen näher darzulegen und kommt zu dem Schlusse, dafs es eine ganze Reihe von Factoren giebt, wie die Strahlung der festen Theile, die Leitung der Verbrennung, die Art des entstehenden Lichtes und die leuchtenden Theilchen selbst. Je mehr Strahlen kurzer Wellenlänge ein Licht enthält, um so mehr Wärme wird auch ausgestrahlt, d. h. je röther eine Lichtquelle ist, um so schlechter wird sie in hygienischer Beziehung sein. *Mr.*

M. Rubner. Die strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygienischer Beziehung [1]). IV. Die leuchtende Strahlung und das Aequivalent der Wärme. — Ein einheitliches Wärmeäquivalent giebt es bei unseren heutigen Lichtquellen nicht und den gleichen Lichtempfindungen entsprechen ganz verschiedene Mengen aufgewendeter Energie. Eine wesentliche Aenderung im Wärmeäquivalent entsteht, wenn man an Stelle der freien Flammen feste Glühkörper verwendet. Verfasser untersucht ferner, inwieweit die strahlende Wärme auf Rechnung der dunkeln und der leuchtenden Strahlung zu setzen ist. Drückt man dieses in Procenten aus, so findet man, dafs bei Zunahme der leuchtenden Strahlung die Gesammtstrahlung kleiner wird. Ueber die Energievertheilungen bei den Leuchtprocessen giebt folgende Tabelle einen interessanten Aufschlufs:

	Heifse Gase	Wasser-verdampfung	Strahlung		Leuchtende Strahlung in Proc. der Gesammt-energie
			dunkel	leuchtende	
	Cal.		Cal.	Cal.	
Paraffin	59,68	8,74	10,4	0,354	0,446
Schnittbrenner . .	70,90	8,10	8,0	0,220	0,352
Auerlicht	6,53	0,90	1,30	0,076	0,750
Elektr. Glühlicht .	1,03	—	2,27	0,256	7,144

Es geht aus dieser Tabelle hervor, wie verschwindend klein die leuchtende Strahlung im Verhältnifs zu der Gesammtenergie ist.

[1]) Arch. Hyg. 23, 343—370.

Die günstige Wirkung des Auerlichtes wird auf das sehr kleine specifische Wärmeäquivalent der leuchtenden Strahlung zurückgeführt. *Mr.*

R. Pribram. Ein neuer Brenner für Natriumlicht [1]). — Es wird eine Vorrichtung beschrieben, das Natriumsalz in einem kleinen Platinschiffchen in die Flamme zu bringen. Die Gaszufuhr wird abgestellt, wenn gerade keine Beobachtung gemacht werden soll und eine kleine Reserveflamme bewirkt die Wiederentzündung des Leuchtgases im gegebenen Augenblick. Als Natriumsalz verwendet Pribram ein Gemisch aus gleichen Theilen Natriumchlorid und Natriumbromid. *R.*

C. Pulfrich. Ein neues Refractometer [2]). — Im Princip beruht der Apparat auf der Anwendung eines rechtwinkligen Prismas aus stark brechendem Glase, dessen obere horizontale Fläche mit dem zu untersuchenden Object in Berührung gebracht wird, und durch dessen zweite verticale Fläche die Grenzlinie des streifend in das Object einfallenden Lichtes beobachtet wird. Aus dem mittelst Fernrohr und Theilkreis gemessenen Winkel, unter dem der Grenzstrahl die Verticalfläche des Prismas verläfst, erhält man direct den Brechungsindex der untersuchten Substanz für die benutzte Lichtart. Die vom Verfasser beschriebene Neuconstruction des Apparates besteht hauptsächlich in einer zweckmäfsigen Anordnung der einzelnen Hülfsvorrichtungen. Eine neue Beleuchtungsvorrichtung ermöglicht die Anwendung des Natriumlichtes und des Lichtes Geifsler'scher Röhren, sowie einen schnellen Wechsel beider Lichtarten. Die Heizvorrichtung gestattet eine Erwärmung der untersuchten Flüssigkeiten bis zu 100° und besteht im Wesentlichen in einem doppelten Silbercylinder, der von einem durchgehenden Dampfstrom erwärmt und in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Auf Vorschlag von Ostwald ist das auf dem Prisma aufgekittete Flüssigkeitsgefäfs durch eine Glasplatte parallel zum Theilkreise in zwei Hälften zerlegt, so dafs zwei Flüssigkeiten neben einander gemessen und verglichen werden können. Die erzielte Genauigkeit der Messungen erreicht bei den Brechungsindices eine Einheit der vierten Decimale, eine Einheit der fünften Decimale für die Dispersion und Vergleichsmessungen. *R.*

A. H. Borgesius. Beschreibung eines Interferenzrefractometers. Molekularrefraction und Dispersion einiger Salze in Lösungen [3]). — Zur Ermittelung kleiner Unterschiede zwischen

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 166—167. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 294—299. — [3]) Ann. Phys. [2] 54, 221—243.

den Brechungsexponenten zweier Flüssigkeiten eignet sich besonders die Interferentialmethode, welche die Differenz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in beiden Stoffen direct zu messen gestattet. Siertsema[1]) und Hallwachs[2]) bedienten sich dabei des im weifsen Lichte entstehenden achromatischen Streifens zur Orientirung zwischen den Streifen des monochromatischen Lichtes, womit die Messungen ausgeführt wurden. Die Wanderung dieses Streifens aber, welcher wegen Dispersionsungleichheiten in den untersuchten Flüssigkeiten nicht mehr den Gangunterschied 0 anzeigt, macht langwierige Hülfsmessungen nöthig zur Bestimmung seiner eigenen Dislocirung im Streifensystem. Borgesius construirte zur Vermeidung dieses Uebelstandes ein neues Interferenzrefractometer, das aufserdem noch den Vortheil bietet, dafs für eine jede Farbe des Spectrums das Brechungsvermögen sowie die Dispersion gemessen werden können. Das Princip des Apparates ist im Wesentlichen folgendes: Ein ebenes Glasgefäfs enthält eine gröfsere Menge des Lösungsmittels. In dieses tauchen zwei planparallele Tröge mit der Lösung ein und zwar sind dieselben durch eine Hebelvorrichtung so montirt, dafs der eine gehoben, der andere gleichzeitig gesenkt werden kann. Man kann so bald den einen, bald den anderen in den Gang des betreffenden Lichtstrahles einschalten oder auch durch eine entsprechende Schicht von reinem Lösungsmittel ersetzen. Sind die Brechungsexponenten der Lösung und des Lösungsmittels um den Betrag ν verschieden, so verschiebt sich das Interferenzsystem um $p = 2e\nu/\lambda$ Streifen, wo e die Schichtdicke der Glasgefäfse, λ die Wellenlänge des Lichtes bezeichnet. Als Genauigkeitsgrenze für die Messung der Gröfse ν giebt Borgesius bei Verwendung von Na-Licht weniger als zwei Einheiten der sechsten Decimale an. Grofse Temperaturfehler sind wegen der Kleinheit des ganzen Apparates ausgeschlossen. Von den mit dem neuen Apparate ausgeführten Beobachtungen sind besonders die an wässerigen Salzlösungen angestellten hervorzuheben. Aus den bekannten Brechungsexponenten des Wassers und den experimentell ermittelten Differenzen ν wurde das Brechungsvermögen und weiter die Molekularrefraction und die Molekulardispersion der Lösungen berechnet. Zunächst ergab sich ein nicht unbeträchtlicher Einflufs der Temperatur auf die Brechungsunterschiede zwischen Salzlösungen und Wasser, wobei der negative Temperaturcoëfficient der Salze durchaus nicht in allen Fällen den gleichen Werth besafs. Beim $NaNO_3$ z. B. war

[1]) Ann. Phys. Beibl. 14, 801. — [2]) Ann. Phys. [2] 47, 381.

er doppelt so grofs als beim NaBr. Wurden die Zahlen alle auf die gleiche Temperatur von 20° C. reducirt, so ergaben sich folgende Resultate. Die Differenzen der Molekularrefractionen in den Salzen desselben Metalles betrugen:

	K	Na	$^1/_2$ Ba	$^1/_2$ Sr
Br-Cl	39,1	38,1	39,2	39,1
Cl-NO_3	6,5	5,5	8,5	6,9
$^1/_2SO_4$-Cl	7,5	7,1		

und die Differenzen der Molekularrefractionen in den Salzen derselben Säure:

	Cl	Br	NO_3	$^1/_2SO_4$
Na-K	0,6	— 0,4	1,6	0,2
$^1/_2$ Ba-K	52,2	52,3	50,2	
$^1/_2$ Sr-K	39,9	39,9	39,5	

Die Differenzen sind alle nahezu von der auf Grund der Dissociationstheorie vorauszusetzenden Constanz. Die Molekulardispersionen wurden wie folgt bestimmt:

	K	Na	$^1/_2$ Ba	$^1/_2$ Sr	Li
Cl	29,9	34,8	42,6	43,8	(37,7)
Br	58,6	65,6	80,7	78,2	(53,4)
NO_3	40,5	39,4	48,7	45,9	36,5
$^1/_2SO_4$	14,4	16,5	—	—	15,0

Die bei den Refractionsconstanten hervortretende Regelmäfsigkeit ist hier nicht zu erkennen, vielmehr bestätigen die Daten die Ansicht Brühl's, dafs die Molekulardispersion der chemischen Verbindungen zwar annähernd eine additive Eigenschaft, doch weit abhängiger von der Structur sei, als die Molekularrefraction. Mit zunehmender Verdünnung wächst die specifische Differenz der Brechungsvermögen gegen Wasser an, doch konnten die Untersuchungen hier nicht auf eine genügend grofse Menge von Fällen ausgedehnt werden, um weitergehende Schlüsse zuzulassen. Ein Zusammenhang mit der Aenderung der elektrolytischen Dissociation durch die Verdünnung konnte nicht festgestellt werden. Er war auch von vornherein nicht zu erwarten, da die Elemente und Atomgruppen in verschiedener chemischer Bindung fast dasselbe Brechungsvermögen zeigen, welches als das ihnen auch im freien Zustande zukommende gedacht werden mufs. *R.*

W. Hibbert. Das Gladstone'sche Gesetz in der physikalischen Optik und das wahre Volum der Materie [1]. — Um den Einflufs der Temperatur auf das Brechungsvermögen zu eliminiren, sind die Formeln von Lorentz und von Gladstone aufgestellt,

[1]) Phil. Mag. [5] 40, 321—345.

die beide den Brechungsexponenten n zur Dichte d oder zu deren Reciproken, dem specifischen Volum v in Beziehung setzen. Die Lorentz'sche Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} v = Const.$ hat den Vorzug, dafs sie auch der grofsen Dichteänderung Rechnung trägt, die mit dem Uebergange einer Substanz aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand verbunden ist; sie versagt dagegen, wenn das Volumen in Folge äufserer Compression abnimmt. Die Gladstone'sche Formel $(n - 1)v = Const.$ dagegen ist im zweiten Falle durchaus brauchbar, im ersten allerdings nicht. Hibbert weist nun darauf hin, dafs der Ausdruck $(n - 1)v$ kleiner wird, wenn v zunimmt, d. h. also bei steigender Temperatur und beim Uebergange in den Dampfzustand. Ganz analog liegt der Fall beim Boyle'schen Gesetz und der Gedanke kommt daher sehr leicht, auch hier dem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dafs von dem Volumen v der Flüssigkeit der thatsächlich von den Molekülen eingenommene Raum β in Abzug gebracht wird. Es müfste dann also gelten $(n - 1)(v - \beta) = Const.$ und folglich für zwei verschiedene Temperaturen $(n_1 - 1)(v_1 - \beta) = (n_2 - 1)(v_2 - \beta)$, woraus β zu ermitteln ist: $\beta = \frac{(n_1 - 1)v_1 - (n_2 - 1)v_2}{n_1 - n_2}$. Für Schwefelkohlenstoff ist z. B. nach Messungen von Ketteler:

für 0° . . . $n_1 = 1{,}64375$ $v_1 = 0{,}77314$
40° . . . $n_2 = 1{,}61187$ $v_2 = 0{,}81103$

und daraus $\beta = 0{,}0459$. Von Ketteler ist übrigens früher schon die ähnliche Beziehung $(n^2 - 1)(v - \beta) = Const.$ aufgestellt, diese erwies sich jedoch bei den Berechnungen von Weegmann nicht als brauchbar. Die Hibbert'sche Formel dagegen genügt den Anforderungen sehr gut, wie folgende Tabelle für den Schwefelkohlenstoff zeigt. Es wurde zu deren Berechnung β in der oben angegebenen Weise aus je zwei Werthenpaaren berechnet und in den Ausdruck $(n - 1)(v - \beta)$ eingesetzt.

Temperatur	v	n_D	β	$(n - 1)(v - \beta)$
— 20	0,75582	1,65950	0,0476	0,46879
— 10	0,76442	1,65180	0,0476	0,46878
0	0,77314	1,64375	—	0,46874
10	0,78209	1,63593	0,046	0,46872
20	0,79131	1,62806	0,046	0,46873
30	0,80093	1,62004	0,0464	0,46871
40	0,85515	1,61187	0,0459	0,46871

Der Raum β, den die Moleküle eines Cubikcentimeters CS_2 einnehmen, beträgt also im Durchschnitt 0,0464 ccm oder 6,2 Proc. des gesammten Volumens. Für etwa 15 andere Stoffe war das Verhältnifs nahezu das gleiche, 7,6 bis 5,4 Proc., so dafs die Moleküle also stets nahezu denselben Antheil des specifischen Volumens erfüllen. Der gewöhnlich aus der van der Waals'schen Gleichung berechnete Raum β ist gröfser (20 bis 30 Proc.), doch ist zu berücksichtigen, dafs β hier die Bewegungssphäre, d. h. das Vierfache des wahren Volumens, bedeutet. Für das Wasser berechnet sich der Raum β nicht ebenso als constante Gröfse wie für den Schwefelkohlenstoff. Hier ist vielmehr:

Temperatur	v	n_D	β
20,9	1,00196	1,33287	
			> 0,204
31,0	1,0044	1,33177	
			> 0,114
56,0	1,0149	1,32776	
			> 0,085
87,0	1,0336	1,32107	
			> 0,067
94,0	1,0386	1,31943	

Der Raum β nähert sich dem oben angegebenen Durchschnittswerthe von 6 Proc. erst allmählich mit steigender Temperatur an und es liegt nahe, die unregelmäfsigen Werthe in niederen Temperaturen mit der auch anderweitig erwiesenen Polymerisation der Wassermoleküle in Verbindung zu bringen. Die Hibbert'sche Formel verträgt auch den Uebergang der Substanz aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen in durchaus befriedigender Weise, während die ältere Gladstone'sche Formel dabei versagt.

Substanz	Temp.	$(n-1)v$		β aus der Flüssigkeit	$(n-1)(v-\beta)$	
		Flüssigkeit	Dampf		Flüssigkeit	Dampf
CS_2	10°	0,4889	0,4289	0,0886	0,4334	0,4289
	20°	0,4882				
$CHCl_3$	10°	0,2979	0,2681	0,0672	0,2677	0,2681
	20°	0,2975				
C_2H_5J	10°	0,2634	0,2334	0,0685	0,2282	0,2334
	20°	0,2629				
$CH_3COOC_2H_5$	10°	0,4148	0,401	0,030	0,4035	0,401
	20°	0,4147				
$(C_2H_5)_2O$ . . .	10°	0,4905	0,4561	0,098	0,4554	0,4561
	20°	0,4900				

Hibbert stellt noch eine weitere interessante Beziehung auf, welche die Berechnung des Raumes β gestattet, nämlich $\beta = \frac{v_T}{\sqrt{T}}$, wo v_T das Volumen der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur T darstellt. Die so erhaltenen β-Werthe stimmen in ganz auffallender Weise mit den aus dem Brechungsvermögen berechneten überein.

	v_T	$\sqrt{T}$	$\beta = \frac{v_T}{\sqrt{T}}$	β aus der Refraction
Heptan	1,629	19,3	0,084	0,082
Schwefelkohlenstoff . . .	0,818	17,89	0,0457	0,0460
Anilin	1,146	21,2	0,054	0,0525
Toluol	1,282	19,62	0,065	0,068
Wasser	1,043	19,34	0,054	0,067

Weil die Volumina alle nahe gleich sind und auch die $\sqrt{T}$ nicht sehr von einander abweichen, erklärt sich die schon oben bemerkte Thatsache, dafs auch die β aller (nicht polymerisirten) Flüssigkeiten annähernd den gleichen Werth besitzen. Auch mit dem Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeiten scheint β in einer einfachen Beziehung zu stehen und zwar ist β demselben umgekehrt proportional. *R.*

J. F. Eykman. Refractometrische Untersuchungen [1]). — Die Gladstone'sche Formel für die Molekularrefraction und ebenso diejenige von Lorentz zeigen sich nicht ganz unabhängig von der Temperatur und zwar sind für erstere die Werthe in höherer Temperatur zu klein, für letztere hingegen zu grofs. Um diese schon früher festgestellte Thatsache eingehend zu untersuchen, bestimmte Eykman das Refractionsvermögen für eine gröfsere Zahl von organischen Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur und bei 140°. Die beiden Formeln $(n-1)\frac{M}{d} = C$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = C$ können in bessere Beziehung mit einander gesetzt werden, wenn man der ersteren die Form giebt $\frac{n^2-1}{n+1}\frac{M}{d} = C$. Weil nun diese Formel bei höheren Temperaturen zu kleine, die andere zu grofse Werthe giebt, wird sicher

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 185—202.

eine zwischen beiden liegende Curve von der Temperatur unabhängig sein. Eykman ermittelte empirisch, dafs für die meisten der von ihm untersuchten Substanzen eine Formel der Gestalt $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \frac{M}{D}$ den Anforderungen am besten genügt. Die Werthe bei 140° weichen von den der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden hier nur um 0,001 ab, während die Abweichungen bei der Gladstone'schen Formel — 0,006 bis — 0,008, bei der Lorentz'schen 0,007 bis 0,013 betragen. *R.*

A. Zecchini. Eine neue Formel für das specifische Brechungsvermögen der Flüssigkeiten [1]). — An Stelle der Formeln von Gladstone und Lorentz schlägt Zecchini die Formel vor: $\frac{n^2 - 1}{n^3 + 2} \frac{1}{d} = Const.$, die er an zahlreichen experimentellen Daten von Brühl und Anderen prüft und mit den oben genannten Formeln vergleicht. *R.*

W. F. Edwards. Einige Bemerkungen über Atom- und Molekularrefraction [2]). — Von Edwards ist früher [3]) bereits der Versuch gemacht worden, die Molekularrefraction durch den Ausdruck $\frac{m(n - 1)}{n \cdot d}$ darzustellen, der von der Gladstone'schen Formel also nur durch den Nenner $n \cdot d$ abweicht. Die angegebene Formel soll bei Veränderung der Temperatur besser constant bleiben als die Formeln von Lorentz und Gladstone, wie an zahlreichen experimentellen Daten gezeigt wird. Es werden in der Abhandlung aus den Molekularrefractionen auch die Atomrefractionen für die einzelnen Elemente berechnet, die eine angenäherte Constanz aufweisen. *R.*

F. Anderlini. Ueber einige Fragen, die mit der Atomrefraction des Sauerstoffs zusammenhängen [4]). — Es werden die Molekularrefractionen bestimmt für eine gröfsere Zahl von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Ketonalkoholen, Ketonäthern, Lactonen, Glycolsäureäthern und Säureanhydriden. Die aus dem Versuchsmaterial berechneten Atomrefractionen des Sauerstoffs zeigen, dafs das Brechungsvermögen eine in hohem Grade constitutive Eigenschaft ist. Derselbe Werth der Atomrefraction hat keineswegs immer Gültigkeit, wenn der Sauerstoff in derselben Weise an andere Elemente gebunden ist, sondern auch die Nachbargruppen machen ihren Einflufs stark bemerkbar. So ist

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 269—284. — [2]) Amer. Chem. J. **17**, 473—506. — [3]) JB. f. 1893, S. 155. — [4]) Gazz. chim. ital. **25**, II, 127—162.

dieselbe in den Säureanhydriden z. B. eine andere bei einbasischen, zweibasischen und Oxysäuren. Aus diesem Grunde warnt Anderlini davor, Schlüsse aus der Atomrefraction des Sauerstoffs auf die Constitution zu ziehen. *R.*

R. Nasini und G. Carrara. Ueber das Brechungsvermögen des Sauerstoffs, des Schwefels und des Stickstoffs in den heterocyklischen Ringen[1]). — Die Molekularrefraction des Thiophens wird experimentell niedriger bestimmt, als die theoretische Berechnung nach der Brühl'schen Regel verlangt, so dafs also hier dem Schwefel eine anomal kleine Atomrefraction zukommen würde. Nasini und Carrara haben die Frage studirt, ob nur das Thiophen oder vielleicht alle heterocyklischen Verbindungen diese Anomalie darbieten und zwar wurden möglichst die einfachen Stammkerne untersucht, weil die Einführung des CH_2 in die Molekel eine gewisse ausgleichende Wirkung auf das Brechungsvermögen ausübt und die constitutiven Einflüsse zurücktreten läfst. Das Beobachtungsmaterial ergab, dafs allgemein bei den heterocyklischen Ringen die Molekularrefraction hinter dem theoretischen Werthe zurückbleibt, nur die phenylirten Pyrazole machen eine Ausnahme, was aber wohl auf Rechnung der Phenylgruppe gesetzt werden mufs. Zur Erklärung der Refractionsverminderung stellen Nasini und Carrara folgende Hypothese auf. Es ist bekannt, dafs die engere Bindung (Doppelbindung) zwischen zwei Kohlenstoffatomen brechungsverstärkend wirkt. Die Nähe mehrwerthiger Elemente bei den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen hat zur Wirkung, die optische Energie der doppelten Bindung zu schwächen. Die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome streben eine Valenz von einander zu lösen und sich mit den freien, noch ungesättigten Valenzen des mehrwerthigen Elementes zu binden. Dieses „Streben“ der C-Atome setzt die Wirkung der Doppelbindung herab, ohne sie jedoch thatsächlich zu lösen. Der chemische Werth derselben bleibt daher bestehen. Die „Durchstrahlung“ der anderen Nachbaratome mit Valenz seitens der Kohlenstoffatome ist dabei nicht im Stande, den Verlust am optischen Vermögen der Doppelbindung zu ersetzen und so findet in Summa eine Herabsetzung der Molekularrefraction statt. An einigen Beispielen wird ausgeführt, dafs diese Anschauungsweise mit den Thatsachen im Einklange steht. *R.*

W. H. Perkin. Einflufs der Temperatur auf das Brechungsvermögen und auf die Refractionsäquivalente von Acetylaceton,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 539—544.

sowie von Ortho- und Paratoluidin [1]). — Perkin weist darauf hin, dafs die von ihm bestimmte Refractionsconstante des Acetylacetons, Ortho- und Paratoluidins, sowie noch einiger anderer Stoffe mit den Messungen von Brühl bei gewöhnlicher Temperatur gut übereinstimmen, bei höheren Temperaturen indessen von denselben abweichen. Während Brühl's Zahlen eine Zunahme zeigen, nehmen die Werthe Perkin's in höheren Temperaturen ab. Perkin hat sich durch Wiederholung seiner Versuche von der Zuverlässigkeit seiner Methode überzeugt und da die Angaben von Nasini und Bernheimer, sowie von Ketteler mit den seinigen übereinstimmen, glaubt er sich zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Brühl'schen Messungen einen Fehler enthalten. *R.*

J. Young und C. R. Darling. Verfahren, um Gase zur spectroskopischen Untersuchung in Vacuumröhren überzuleiten [2]). — Es wird beschrieben, wie man mittelst eines Dreiweghahns eine Röhre evacuiren und dann mit einem Gase füllen kann. *R.*

G. und H. Krüfs. Eine neue Methode der quantitativen Spectralanalyse [3]). — Die Methode ist im Wesentlichen eine Verfeinerung des colorimetrischen Verfahrens, welches aus dem Grade der Färbung einer Lösung den Gehalt derselben an färbender Substanz berechnet. Die Grundlage der Methode, dafs eine Schicht von dem Gehalte c und der Dicke m dasselbe Absorptionsvermögen besitzt wie eine solche vom Gehalte m und der Dicke c, dürfte freilich nicht immer zutreffend sein, indem die Verdünnung bekanntlich eine Verschiebung des Dissociationsgleichgewichtes zur Folge hat. In den Fällen aber, wo elektrolytische Dissociation nicht eintritt, könnte der Vorschlag von G. und H. Krüfs praktische Verwendung finden. Versuche, welche die Brauchbarkeit des beschriebenen Apparates bestätigen, werden leider nicht mitgetheilt. *R.*

J. Stoney. Ueber die Bedeutung der Linienspectra [4]). — Aus der Gruppirung der Linien in den Linienspectren, speciell in demjenigen des Sauerstoffs, versucht Stoney die Bewegungsform der als räumlich elliptisch anzunehmenden elektrischen Ladung auf den Atomen abzuleiten. Mit Hülfe mehrerer unbewiesener Hypothesen kann die Bewegung mathematisch ganz genau festgestellt werden, nur fehlt leider der Nachweis über die Richtigkeit der Voraussetzungen und die Nothwendigkeit, gerade diese und keine anderen zu machen. *R.*

---

[1]) Chem. News 72, 288. — [2]) Daselbst, S. 39. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 31—43. — [4]) Chem. News 72, 225—226.

B. Galitzine. Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien [1]). — Zur Erklärung der Erscheinung, dafs die charakteristischen Spectrallinien eines glühenden Gases bei Vermehrung der Dichte des ausstrahlenden Körpers und Steigerung der Temperatur etwas breiter werden und bei fortgesetztem Comprimiren in ein Banden- und schliefslich in ein continuirliches Spectrum übergehen sollen, sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. Galitzine unterzieht diese Hypothese einer eingehenden Kritik und kommt dabei zu dem Resultat, dafs gegen alle Theorien, die sich auf das Doppler-Fizeau'sche Princip, auf die Kirchhoff'schen Absorptionsgesetze und auf die Dämpfung der Lichtschwingungen stützen, erhebliche Einwände erhoben werden können. Er hält die Molekulartheorie für geeigneter, welche auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie zu einer Theorie der molekularen Resonatoren ausgestaltet werden kann. Die Verbreiterung der Spectrallinien stellt sich hiernach dar als eine Folge der erzwungenen Schwingungen, welche bei dem Zusammentreffen der bewegten Moleküle wachgerufen werden. Die verschiedenen, auf die Verbreiterung der Spectrallininien sich beziehenden Thatsachen, wie 1. die asymmetrische Verbreiterung der Linien, 2. der Einflufs der Temperatur, und 3. der Einflufs des Druckes, lassen sich aus dieser Theorie unmittelbar folgern und zwar in voller Uebereinstimmung mit den Resultaten der directen Beobachtung. *R.*

A. Schuster. Ueber die Bandenspectra [2]). — Von Foucault ist experimentell gezeigt worden, dafs ein Bandenspectrum zu Stande kommt, wenn zwei weifse Lichtstrahlen mit einer relativen Verzögerung auf den Spalt des Spectroskops fallen. Früher hatte man allgemein den Schlufs daraus gezogen, dafs die vom Licht verursachte Bewegung des Aethers eine gewisse Zeitdauer beanspruche. Von Gouy und Lord Reyleigh ist diese Schlufsfolgerung angezweifelt und Schuster schliefst sich den von ihnen geltend gemachten Bedenken an im Gegensatz zu Poincaré, der sich durchaus auf den Boden der älteren Ansicht stellt. Schuster weist nun darauf hin, dafs die von Poincaré zur Unterstützung seiner Anschauung entwickelten Ausdrücke nur bestehen können, wenn das Licht aus einzelnen scharf getrennten — wenn auch mit unseren Hülfsmitteln im Spectrum nicht erkennbaren — Strahlenarten sich zusammensetzt. Dies ist aber unmöglich, denn auch bei der schärfsten Einstellung würden die Spaltbilder doch stets in Folge der Interferenzerscheinungen unscharfe Ränder auf-

---

[1]) Petersb. Acad. Bull. [5] 2, 372—415. — [2]) Compt. rend. 120, 987—989.

weisen und in einander continuirlich übergehen. Schuster ist vielmehr der Ansicht, dafs die Ausbildung der Banden ihren Ursprung nicht im Verhalten der Lichtstrahlen, sondern vielmehr in der eigenthümlichen Wirkungsweise der zerstreuenden Prismen und Gitter hat. *R.*

A. Schuster. Ueber die Möglichkeit, aus dem Aufbau eines Spectrums Schlüsse auf die einfache oder zusammengesetzte Constitution eines Gases zu ziehen [1]). — Bei Gelegenheit des Ipswich Meeting der British Association wies Schuster darauf hin, dafs es zur Zeit noch nicht möglich ist, mit Sicherheit Schlüsse auf die Constitution eines Gases aus dem Bau seines Spectrums zu ziehen, da letzteres bekanntlich nicht nur von der chemischen Natur der strahlenden Moleküle, sondern auch von physikalischen Umständen abhängt, deren Einflüsse noch nicht genügend festgelegt sind. Es wird nothwendig sein, als Vorarbeit für spätere theoretische Schlüsse vorläufig möglichst viel Spectra zu erforschen. Runge bemerkte im Gegentheil, dafs es ihm in Gemeinschaft mit Paschen gelungen sei, das Heliumspectrum in zwei Theile zu zerlegen und so nachzuweisen, dafs Helium aus zwei Stoffen zusammengesetzt ist. Das Spectrum des Cleveïtgases besteht aus zwei Liniensystemen von je drei Serien, in deren einem einfache Linien, im anderen Doppellinien auftreten. Durch Veränderung der physikalischen Bedingungen gelang es bald das eine, bald das andere System hervortreten zu lassen. In dem Sonnenspectrum ist das dem Helium zuzuschreibende Liniensystem stets vorhanden, das andere System tritt nur hin und wieder darin auf. *R.*

E. C. C. Baly. Eine mögliche Erklärung für die doppelten Spectra des Sauerstoffs und Stickstoffs [2]). — Die beiden Spectra des Sauerstoffs weisen solche Verschiedenheiten in ihrem Verhalten auf, dafs die Vermuthung berechtigt ist, sie könnten zwei verschiedenen Gasen zuzutheilen sein. Entweder müssen sie hervorgebracht sein durch zwei verschiedene Schwingungszustände des Sauerstoffmoleküls oder sie sind die Spectra zweier verschiedener Sauerstoffmodificationen, oder sie gehören schliefslich zwei besonderen Gasen an, deren chemische Verbindung wir als Sauerstoff bezeichnen. Baly machte den Versuch, diese beiden Gase in einer den Thomson'schen Gaselektrolysen analogen Weise zu trennen. Er bestimmte die Dichte des verwendeten Sauerstoffs vor der Elektrolyse (15,87 bis 15,89) und nach derselben. Bei Verwendung von kurzen Funken war die Kathodenfraction des

---

[1]) Chem. News 72, 224. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 468—469.

Sauerstoffs nach der Bestrahlung dichter geworden (16,00 bis 16,06), bei Bestrahlung mit langen Funken dagegen leichter (15,78 bis 15,80). Der Fehler der Dichtebestimmungen soll weniger als 0,1 Proc. betragen. Die Versuche sollen fortgesetzt werden und wohl aus diesem Grunde wird auch noch keine Discussion der Resultate gegeben. *R.*

J. Janſsen. Das Gesetz der Absorptionsbanden des Sauerstoffspectrums [1]). — Das Absorptionsspectrum des unter höheren Drucken stehenden Sauerstoffs zeigt einige Banden, die bisher noch nicht in einzelne Linien aufgelöst werden konnten. Die Stärke dieser Banden hängt in ganz überraschender Weise von der Dichte des Gases ab, sie ist proportional der Dicke der durchstrahlten Gasschicht und dem Quadrat der Dichte des Gases. Dieses gänzlich unerklärliche Abhängigkeitsverhältniſs von der Dichte scheint späterhin wichtige Aufschlüsse über die Molekularmechanik geben zu können und eine Bestätigung des Gesetzes unter veränderten Versuchsumständen war daher sehr wünschenswerth. Ein mit Sauerstoff gefülltes Rohr von 60 cm Länge zeigte die Absorptionsstreifen, wenn das Gas einen Druck von 6 Atm. besaſs. Für eine unter gewöhnlichem Atmosphärendruck stehende Sauerstoffschicht wäre dieselbe Absorption zu erreichen bei einer Schichtlänge von $60 . 6^2 = 2160$ m. Die Höhe der atmosphärischen, nach dem Zenith gemessenen Luftschicht kann bei normalem Druck (760 mm) unter Reduction auf eine gleichförmige Dichte, die dem Drucke von 1 Atm. entsprechen würde, zu 3981 m angesetzt werden. Da nun aber nur der 0,208 fache Theil der Atmosphäre aus Sauerstoff besteht, so würde in dieser Luftschicht die Absorption nur derjenigen einer unter gleichem Drucke stehenden Sauerstoffschicht von 172 m gleichkommen. Diese Schichtdicke genügt aber nicht, um die Banden hervortreten zu lassen und somit sind dieselben unter gewöhnlichen Umständen nicht im Spectrum des die Atmosphäre passirenden Sonnenlichtes zu beobachten. Wenn die Sonne aber dicht über dem Horizonte steht, so wird die von Licht durchlaufene Luftschicht 15- bis 16 mal länger, bei einer Erhebung der Sonne um 4^0 über dem Horizonte würde die Schicht gerade die zur Erzeugung der Banden erforderliche Dicke haben. Für gewöhnlich ist in unserem Klima die Atmosphäre aber dermaſsen von Wasserdämpfen erfüllt, daſs eine entsprechende Beobachtung nicht möglich wäre. In dem trockenen Klima der Saharawüste, wo die Sonne ohne Schleier ganz klar

[1]) Compt. rend. 120, 1306—1310.

aufgeht, konnte Janfsen aber die zwischen $\lambda = 480 - 572\ \mu\mu$ liegenden Sauerstoffbanden der Vorausberechnung entsprechend beobachten und photographiren. Es ist hierdurch einmal festgestellt, dafs die Banden dem Sauerstoff eigenthümlich sind, nicht dem Wasserdampf, und dafs ferner das eigenartige Gesetz über den Zusammenhang der Absorption mit der Dichte thatsächlich Gültigkeit besitzt. *R.*

J. W. Brühl. Spectrochemie des Stickstoffs [1]). — Der Stickstoff ist nach Brühl „das Element der Zukunft" und weil von der Erforschung der Constitution stickstoffhaltiger Moleküle grofse Fortschritte in der Molekulartheorie zu erwarten stehen, ist es wünschenswerth, die Kenntnisse über das spectrale Verhalten der Stickstoffverbindungen durch Beibringung sorgfältigen experimentellen Materials zu erweitern. Aufser einigen gelegentlichen Untersuchungen von Gladstone, Perkin und Anderen liegen bemerkenswerthe Messungen noch nicht vor, und vor allen Dingen ist noch niemals der Versuch gemacht, dieselben systematisch zu verwerthen. Brühl hat in früheren Arbeiten die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen behandelt, um an diesen einfacheren Fällen zunächst die Methode zu prüfen und allgemeine Gesichtspunkte festzulegen. Nachdem er diese Aufgabe bis zu einem gewissen Abschlufs gebracht hat, wendet er sich nunmehr den complicirteren Verhältnissen bei stickstoffhaltigen Verbindungen zu. Im Ganzen 132 Körper, deren Reinheit nach Möglichkeit sicher gestellt war, wurden bezüglich ihrer Dichte und ihres Brechungsexponenten für verschiedene Lichtarten untersucht. Die Molekularrefraction wurde aus diesen experimentellen Daten nach der n^2-Formel berechnet, weil in manchen Fällen auch der gasförmige Zustand in das Bereich der Betrachtung gezogen werden mufste und nur diese Formel beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand sich in genügender Weise constant erweist. Aus dem Unterschied der Brechungsindices für verschiedene Lichtstrahlen konnte das Dispersionsvermögen bestimmt werden. Die von Brühl auf Grund seiner Messungen festgestellten Regelmäfsigkeiten sind im Wesentlichen folgende: Sättigungsisomere Verbindungen besitzen niemals auch nur annähernd gleiches Refractions- oder Dispersionsvermögen, doch konnten folgende Regelmäfsigkeiten aufgestellt werden. Bei den Nitroverbindungen ist das Refractions- und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 193—225, 226—241, 497—511, 512—524; Ber. **28**, 2388, 2393, 2399.

Dispersionsvermögen kleiner, dagegen sind Siedepunkte, Dichte und Brechungsindex gröfser als bei den isomeren Nitriten. Bei den Pyridinabkömmlingen sind alle diese Constanten erheblich kleiner als bei irgend welchen Isomeren der aromatischen Reihe, ebenso verhalten sich Pyrazine gegenüber isomeren aromatischen Hydrazinen. Die sogenannte Nitrilbindung ist in Bezug auf Refraction und Dispersion weder zwei doppelten Stickstoffkohlenstoffbindungen noch zwei Aethylenbindungen gleichwerthig. Gesättigte heterocyklische Stickstoffverbindungen (wie Piperidin) besitzen kleineres Refractions- und Dispersionsvermögen, aber höheren Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex als isomere olefinische Körper und verhalten sich demnach den übrigen stickstofffreien Kohlenstoffverbindungen ganz analog. Die Aethylenbindung erhöht auch bei stickstoffhaltigen Körpern das Refractions- und Dispersionsvermögen in stärkerem Mafse, als irgend welche andere Bindungsweise. Stellungsisomere Körper haben in manchen Fällen annähernd gleiche, in anderen sehr verschiedene optische Constanten. Das erstere trifft zu bei den Ketoximen, Aldoximen und Aldoximsauerstoffäthern, doch sind hier andere physikalische Constanten (Siedepunkt und Dichte, sowie der reine Brechungsindex) bei den Ketoximen stets wesentlich höher als bei den Isomeren. Auch die zweigisomeren Amine sind „isospectrisch“ (d. h. besitzen gleiches Refractions- und Dispersionsvermögen), bei denen die Isomerie lediglich in der Isomerie der abgezweigten Radicale besteht, kernisomere Amine dagegen (Benzylamin und Toluidin) (in welchen der Stickstoff mittelbar oder unmittelbar mit dem aromatischen Kern verbunden ist), sind „heterospectrisch“. Dasselbe gilt für Cyanverbindungen von der Art wie Benzylcyanid und Tolunitril. Von allen derartigen Kernisomeren besitzt dasjenige das gröfste Refractions- und Dispersionsvermögen, in welchem der Stickstoff unmittelbar mit dem ungesättigten Radical verbunden ist. Heterospectrisch sind ferner die stammisomeren Amine, in welchen die Anzahl der mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenwasserstoffreste eine verschiedene ist, und zwar ist das Refractions- und Dispersionsvermögen um so gröfser, Dichte, Siedetemperatur und Brechungsindex dagegen um so kleiner, je mehr C-Atome an den Stickstoff gebunden sind. Der III. Theil der Abhandlung beschäftigt sich mit der Bestimmung der spectrometrischen Constanten des Stickstoffs in den Aminen. Es ergiebt sich, dafs die Atomrefraction des Stickstoffs kleiner ist bei den primären Aminen als bei den secundären und bei diesen kleiner als bei den tertiären, und zwar in allen Klassen zusammengehöriger Amine der Fett-

reihe, aromatischen Reihe, Piperidinreihe u. s. w. Die Atomrefraction des Stickstoffs wächst also mit der Anzahl der unmittelbar mit ihm vereinigten C-Atome. Merkwürdiger Weise beginnt dieses Wachsthum aber erst beim Uebergang von den primären zu den secundären Aminen, denn die ersteren zeigen denselben Refractionswerth wie Ammoniak und Hydroxylamin. Aufserdem wird die Atomrefraction des Stickstoffs beeinflufst durch den Sättigungsgrad der mit ihm verbundenen C-Atome; ein äthylenisches C-Atom wirkt viel stärker erhöhend als ein aliphatisches. Daher ist auch die Atomrefraction stets gröfser in den phenylirten Aminen als in den entsprechenden Methanaminen gleicher Ordnung. Sind die äthylenischen C-Atome indessen nicht direct, sondern durch Zwischenglieder mit dem Stickstoff verbunden, so wirkt die Doppelbindung gerade im entgegengesetzten Sinne, d. h. erniedrigend auf die Refractionsconstante ein. In den Chloraminen nimmt der Stickstoff insofern eine besondere Stellung ein, als hier die Atomrefraction gröfser als in allen übrigen Aminen angenommen werden mufs. Auch die Atomrefractionen der anderen in Frage kommenden Elemente (Kohlenstoff und Wasserstoff) wurden bestimmt und mit den früher bei stickstofffreien Substanzen hierfür gefundenen in bester Uebereinstimmung gefunden. Der IV. Theil der Abhandlung giebt die spectroskopischen Constanten des Stickstoffs in den Cyanverbindungen und Nitrilen. Der Stickstoff nimmt hier eine ganz besondere Stellung ein, da er mit allen drei Valenzen an dasselbe Stickstoffatom gebunden ist. Die Atomrefraction ist wesentlich gröfser als in den primären Aminen, die Atomdispersion dagegen ist nahezu die gleiche. Der Nitrilstickstoff besitzt sogar noch eine gröfsere Atomrefraction als der mit drei verschiedenen C-Atomen verbundene Stickstoff der tertiären Amine, dagegen ist die Atomdispersion im letzteren Falle weit gröfser, nahezu doppelt so grofs. Die von Brühl gewonnenen Resultate lassen einen Schlufs zu auf die bisher fragliche Constitution des Cyangases und des Cyanwasserstoffs. Da beide sich optisch verschieden verhalten, müssen sie eine abweichende Gruppirung der Valenzen besitzen und zwar folgt aus den Werthen der Atomrefraction, dafs die Blausäure sich den Alkylnitrilen anschliefst, also die Constitution $H-C\equiv N$ haben mufs. Die Bestimmung der Atomrefraction des mit dem Kohlenstoff doppelt verbundenen Stickstoffs (Carbinstickstoff) wurde vorläufig auf die Körper beschränkt, welche die Gruppe $O-N=C$ enthalten, d. h. auf die Oxime und deren Sauerstoffäther. Die Atomrefraction ist hier beinahe doppelt so grofs als im Hydroxylaminammoniak

und in den primären Aminen; die Dispersion beträgt mehr als das Dreifache. Sehr merkwürdig ist ferner, dafs die doppelte Bindung an ein Kohlenstoffatom die Atomrefraction des Stickstoffs noch mehr vergröfsert, als die dreifache Nitrilbindung. *R.*

J. M. Eder und A. Valenta. Die verschiedenen Spectren des Quecksilbers[1]). — Das Spectrum des Quecksilbers war in seinen verschiedenen Erscheinungsformen als Bogen- und Flammenspectrum seit Kirchhoff öfters untersucht worden, ohne dafs eine genügende Uebereinstimmung in den Angaben erzielt worden wäre. Namentlich die wichtige Rolle, welche das Quecksilberspectrum in Geifslerröhren mitunter als unbeabsichtigte Nebenerscheinung spielt, ist nicht genügend sicher gestellt, so dafs Eder und Valenta bei Versuchen, dasselbe an der Hand der bisher vorliegenden Publicationen in anderen Spectren zu identificiren und dadurch zu eliminiren, auf unüberwindliche Hindernisse stiefsen. Bei ihren in Folge dessen unternommenen eigenen Messungen stellten sie fest, dafs wesentlich zwischen einem Linien- und einem Bandenspectrum unterschieden werden mufs. Das erstere tritt auf in verschiedenen Stadien der Vollständigkeit im Bogenlicht, im Funken zwischen Quecksilberelektroden bei Atmosphärendruck, in Vacuumröhren bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Inductionsfunkens mit und ohne Einschaltung eines Condensators, sowie im Quecksilberdampf von 3 bis über 1000 mm Druck bei 100° bis über 400° im Flaschenfunken. Am besten ausgebildet, d. h. am linienreichsten, erhält man dasselbe, wenn man in einem geeigneten Geifslerrohre, welches möglichst unter gleichzeitiger Erwärmung des in demselben enthaltenen Quecksilbers evacuirt wurde, Quecksilber zum Destilliren durch die Capillare bringt und gleichzeitig einen kräftigen Flaschenfunken hindurchschlagen läfst. Die Erscheinung des linienreichen, vollkommenen Linienspectrums in der Capillare ist an die Verwendung von sehr grofsen oder vielen kleinen Leydener Flaschen gebunden. Schaltet man diese gänzlich aus, so tritt sofort das Bandenspectrum auf, während bei nur theilweisem Ausschalten der Flaschen ein Gemisch beider Spectren beobachtet wird. Das Linienspectrum entsteht also demnach bei den höchsten verwendbaren Temperaturen und bei kleinstem Drucke in Geifslerröhren, am besten wenn ein möglichst starker Funkenstrom benutzt wird. Von diesem Spectrum haben Eder und Valenta etwa 600 Linien genau ausgemessen, jedoch ist die Zahl der über-

[1]) Ann. Phys. [2] 55, 479—502.

haupt vorhandenen damit keineswegs erschöpft. Aufser diesem Linienspectrum beobachteten Eder und Valenta, wie schon erwähnt wurde, auch ein neues Bandenspectrum. Es ist dies besonders deshalb interessant, weil dadurch der Nachweis erbracht wurde, dafs der Quecksilberdampf der Analogie mit anderen Gasspectren folgt, wie z. B. demjenigen des Wasserstoffs, Stickstoffs u. s. w., bei denen gleichfalls ein Linien- und ein Bandenspectrum beobachtet wurde. Das Bandenspectrum des Quecksilbers erscheint, wenn man durch die Capillare des Geifslerrohres bei fast gleicher Versuchsanordnung wie oben statt eines Flaschenfunkens den Funken eines kräftigen Inductoriums, ohne Leydener Flaschen einzuschalten, durchschlagen läfst. Das dann erhaltene Spectrum ist ein deutlich charakterisirtes Bandenspectrum, dessen sämmtliche beobachtete Banden mit einer intensiveren Kante gegen das weniger brechbare Ende zu liegen, während sie gegen das Ultraviolett allmählich schwächer werden und die Linien hier weiter aus einander liegen. Von den Banden liegt die erste im Cyanblau, die zweite und dritte im Indigo, die vierte am Anfange des Ultraviolett, die fünfte und die folgenden weiter im Ultraviolett. Diese Banden bestehen aus zahlreichen, äufserst scharfen Linien, welche häufig zu Triplets geordnet scheinen. In jeder einzelnen der Banden lassen sich über 100 Linien und noch mehr nachweisen, bei 400 Linien wurde die Wellenlänge von Eder und Valenta genau gemessen. Man hat es also hier nicht mit verwaschenen continuirlichen Banden zu thun, sondern mit Gruppen, welche aus feinen Linien bestehen und den Eindruck cannelirter Banden machen. Die weniger brechbare Kante der Banden besteht meist aus einer Doppellinie, neben welcher sich feine Linien gegen das Ultraviolett hin abschattiren. In knapper Nachbarschaft der Kante liegt eine zweite intensivere und wieder aus einer Doppellinie bestehende Kante, so dafs man den Eindruck gewinnt, als ob jede Hauptbande aus zwei in einander geschobenen, benachbarten Nebenbanden gebildet würde. Bereits von Plücker und Hittorf war bei mehreren Gasen das Auftreten eines Spectrums erster Ordnung (Bandenspectrum) und eines Spectrums zweiter Ordnung (Linienspectrum) beobachtet worden. Als Erklärung dieser Erscheinung nahmen sie an, dafs z. B. Stickstoff ähnlich wie Sauerstoff in verschiedenen allotropischen Modificationen existire und dafs durch Aenderungen in der Intensität der Entladung Aenderungen in diesen Zuständen hervorgerufen werden. Später führte Lockyer weiter aus, dafs diese Gase so lange Bandenspectra zeigen sollen, als ihre Moleküle aus mehreren

Atomen bestehen, dafs dagegen Linienspectra auftreten, wenn in höherer Temperatur die Moleküle zu Atomen zerfallen. Wüllner hingegen war der Ansicht, dafs Banden- und Linienspectra nur verschiedene Erscheinungsformen desselben Spectrums seien, die durch Temperatur, Druck und Schichtdicke des Gases bedingt werden. Beide Hypothesen sind in dem vorliegenden Falle unzutreffend, denn erstens besteht der Quecksilberdampf nach allgemeiner Annahme überhaupt von vornherein schon aus Einzelatomen und dann konnten Eder und Valenta direct nachweisen, dafs den beiden Spectren ganz verschiedene Liniensysteme entsprechen, so dafs an eine Identität im Sinne Wüllner's nicht zu denken ist. Am wahrscheinlichsten bleibt noch eine von Ostwald aufgestellte Vermuthung, nach welcher von einer Formveränderung der ponderablen Masse ganz abgesehen wird und die Entstehung der Linienspectren den Schwingungen des Aethers um seine Gleichgewichtslage zugeschrieben wird. Dieser Hypothese schliefsen sich Eder und Valenta ebenfalls an. *R.*

A. de Gramont. Ueber die Spectralanalyse einiger Mineralien und geschmolzener Salze[1]). — Eine grofse Anzahl von Mineralen besitzen genügende Leitfähigkeit oder sind in genügendem Mafse flüchtig, um dem elektrischen Funken den Durchgang zu gestatten, wenn sie als Elektroden einer Inductionsspule angebracht werden. Die hierbei dann erhaltenen Spectra sind aber wesentlich davon abhängig, ob der Funkenstrecke ein Condensator parallel geschaltet wird oder nicht. Im ersten Falle scheint der elektrische Funke die zusammengesetzten Verbindungen in ihre Bestandtheile zu zerlegen und man erhält ein Spectrum, in dem jeder der vorhandenen Bestandtheile (Metall oder Metalloid) durch die ihm charakteristischen Linien vertreten ist. Das zusammengesetzte Spectrum kann also als die Superposition der Einzelspectra der Elemente angesehen werden. Die Linien der Luft kommen nur sehr schwach zum Ausdruck, besonders wenn die Funkenstrecke kurz ist, und überdies ist ihr Auftreten sogar von Nutzen, indem es die Identificirung der anderen Linien erleichtert. Wenn man ohne Condensator arbeitet, so bieten die Spectra ein wesentlich anderes Bild. Man erhält dann im Falle der Salze Liniensysteme, die nicht mehr den Einzelatomen, sondern dem ganzen noch nicht dissociirten Moleküle eigenthümlich zu sein scheinen. Sie ändern sich also beim Uebergang von einem Salze zum anderen und dies ist ein Vortheil, wenn man bestimmte Molekül-

---

[1]) Compt. rend. 121, 121—123; Bull. soc. chim. 13, 945—947.

gattungen in den Mineralien nachweisen will. Kommt es nur auf die allgemeine analytische Feststellung der Bestandtheile an, wird man sich im Gegentheil lieber des mit Condensatorvorlage erhaltenen Funkens bedienen. Hervorzuheben ist übrigens, dafs die Condensatoren zweckmäfsig gröfser gewählt werden, als dies gewöhnlich zu geschehen pflegt. Bei 3 bis 5 cm Funkenlänge benutzte de Gramont mit Vortheil Condensatoren von etwa 12 qdcm Oberfläche. Eigenthümlich ist der verschiedene Einflufs der beiden Funkenarten auf Metalloidüberzüge der Elektroden (Schwefel, Selen, arsenige Säure). Der condensirte Funke giebt schöne und charakteristische Spectra, ohne die Stoffe zur Entzündung zu bringen, während dies beim nicht condensirten Funken ausnahmslos der Fall ist und das Spectrum hier nur schwach, sogar oft kaum sichtbar ausgebildet wird. *R.*

M. de Thierry. Ueber einen neuen „Vergleichshämaspectroskop" genannten Apparat[1]). — Ausgehend von der Thatsache, dafs das Absorptionsvermögen schneller mit der Concentration zunimmt, als es mit steigender Verdünnung verringert wird, dafs es also vortheilhafter ist, eine lange Schicht verdünnter Lösung als eine kurze Schicht von demselben Gehalte an absorbirender Substanz zu untersuchen, hat Thierry ein Absorptionsspectrometer für Flüssigkeitsschichten von 10 bis 50 cm Länge construirt. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem geradsichtigen Prisma, durch welches das Licht zerlegt wird, nachdem es die Flüssigkeitsschicht passirt hat. Besonders soll der Apparat dazu dienen, geringe Blutmengen in Wasser oder in Flecken nachzuweisen. Er glaubt, noch Lösungen von $^1/_{850000}$ Gehalt an Oxyhämoglobin erkennen zu können. Auch zum Nachweis von Chlorophyll oder der Anwesenheit geringer Spuren von Mutterkorn im Weizenmehl wird der Apparat sich gut verwenden lassen. *R.*

E. Aschkinafs. Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers und über die Durchlässigkeit der Augenmedien für rothe und ultrarothe Strahlen[2]). — Die Kenntnifs der Absorptionsspectra hat in neuerer Zeit ein erhöhtes Interesse gewonnen in Folge der Erschliefsung des ultrarothen Spectralbereiches durch Ausbildung der bolometrischen Methode. Julius[3]) hat gezeigt, dafs exacte Forschungen auf diesem Gebiete einen tieferen Einblick in intramolekulare Verhältnisse voraussichtlich werden gewähren können, besonders wenn Salzlösungen in den Bereich der

---

[1]) Compt. rend. 120, 775—777. — [2]) Ann. Phys. [2] 55, 401—431. — [3]) Verhandlg. d. Vereins z. Beförderg. d. Gewerbefleifses 1893, S. 232.

Untersuchung gezogen werden. Es ist daher wünschenswerth, dafs sowohl qualitativ wie auch quantitativ zunächst die spectrale Vertheilung der Absorption des Wassers als des wichtigsten Lösungsmittels mit möglichster Genauigkeit festgestellt werde. Dies ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung, welche sich über das Spectralbereich von 0,45 bis 8,5 μ erstreckt unter Variation der Dicke der Wasserschichten im Verhältnifs von 1 bis 100000. Es wurde dabei ausschliefslich die bolometrische Methode benutzt in der Form, wie sie besonders durch die Arbeiten von Rubens ausgebildet wurde. Bei Anwendung einer Wasserschicht von 100 cm Dicke fanden sich folgende Maxima der Absorption. Bis $\lambda = 0{,}0575\ \mu$ ist die Absorption nur unbedeutend, von 0,575 bis 0,6 μ nimmt sie bis 15 Proc. zu, steigt hierauf etwas langsamer, beginnt aber von 0,6875 μ an sehr schnell zu wachsen. An Schichten von 1 cm wurden dann weiter Maxima beobachtet bei 0,77 μ, 1,00 μ und 1,25 μ. Nach der letzten dieser drei Erhebungen senkt sich die Curve nur um einen geringen Betrag wieder herab. Schliefslich ergaben Messungen an einer Schicht von nur 0,001 cm und 0,005 cm Dicke noch Maxima bei 1,50 μ, 1,94 μ und sehr schwach bei 2,5 μ, bei 3,06 μ, 4,70 μ, 6,70 μ. Bei 3,89 μ und 5,27 μ liegen Minima der Curve und von 6,7 μ an tritt eine allgemeine Absorption von 50 bis 60 Proc. ein. Nahe bei 8 μ liegen möglicher Weise noch einige schwache Maxima. Es ist noch zu bemerken, dafs ausschliefslich destillirtes Wasser von 18° verwendet wurde, und dafs als Lichtquelle ein Linnemann'scher Zirkonbrenner diente. Die Untersuchung der Durchlässigkeit der Augenmedien für rothe und ultrarothe Strahlen sollte die bisher immer noch schwebende Frage entscheiden, ob die Unsichtbarkeit der ultrarothen Strahlen des Spectrums beruht auf der Undurchlässigkeit der flüssigen Augenmedien für dieselben oder auf einer Unempfindlichkeit der Netzhaut. Die Messungen wurden ausgeführt an der Hornhaut, der Linsensubstanz, dem Kammerwasser und dem Glaskörper von Rindsaugen zunächst und dann auch an menschlichen Augen. Es ergab sich durchweg, dafs die Absorptionsverhältnisse genau mit denen des Wassers übereinstimmten, dafs also ultrarothe Strahlen durchgelassen werden, und dafs die Unsichtbarkeit dieser Strahlen der Unempfindlichkeit der Netzhaut zuzuschreiben ist. *R.*

Ch. Friedel. Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch Flüssigkeiten [1]. — Der von Friedel benutzte Apparat

[1]) Ann. Phys. [2] 55, 453—478.

hatte wesentlich die schon von Tyndall in seinen Untersuchungen über Diathermanität der Flüssigkeiten benutzte Anordnung. Als Quelle der Wärmestrahlung diente ein erhitzter Eisenblock, dessen Temperatur mittelst eines Platin-Platiniridiumelementes festgestellt wurde. Als Vergleichstemperatur wurde der Schmelzpunkt des Kaliumnitrates angenommen. Durch Blechschirme konnte die Strahlung abgeblendet werden, bei Ausführung der Versuche aber fiel sie durch Oeffnungen in den Schirmen und durch die Zelle mit der zu untersuchenden Flüssigkeit auf eine aus 27 Antimon-Wismuthelementen bestehende Thermosäule, deren elektromotorische Kraft mittelst eines empfindlichen Wiedemann'schen Galvanometers gemessen wurde. Die Wellenlänge der wirksamen Strahlen wurde zu 1,0 μ bis 9,0 μ bestimmt. Die bei Einschaltung einer grofsen Anzahl von Flüssigkeiten in Schichtdicken von etwa 3 bis 0,4 mm erhaltenen Resultate lassen die folgenden Gesetzmäfsigkeiten erkennen. 1. Jedesmal, wenn in einer chemischen Verbindung unter sonst gleichen Umständen Wasserstoff, Sauerstoff, Hydroxyl und Stickstoff durch Schwefel oder Halogene ersetzt werden, steigt die Wärmedurchlässigkeit um ein Beträchtliches. 2. In homologen Reihen ändert sich die Diathermanität bei einer jedesmaligen Addition von CH_2 in gesetzmäfsiger Weise, doch hängt die Richtung dieser Aenderung von der Natur der übrigen in dem Moleküle enthaltenen Elemente ab. 3. Die Absorptionsfähigkeit einer Verbindung hängt nicht wesentlich von der Gröfse des Moleküls ab, sondern scheint vielmehr eine Eigenschaft der Bestandtheile der Verbindung zu sein. 4. Von den verschiedenen Elementen tragen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, besonders aber Stickstoff und Wasserstoff, am meisten dazu bei, die Absorptionsfähigkeit der Derivate zu erhöhen. Dafs der Kohlenstoff keinen sehr bedeutenden Einflufs ausübt, zeigt das Verhalten seiner einfachen Verbindungen mit den Halogenen und dem Schwefel. 5. Bei isomeren Verbindungen ist die Wärmedurchlässigkeit verschieden und diese Verschiedenheit steht sowohl mit der Verschiedenheit des Atomvolumens einzelner Elementaratome, wie auch mit der verschiedenen Art der Bindung dieser Atome unter einander im Zusammenhang. Bei gesättigten Verbindungen wächst die Wärmedurchlässigkeit stets mit wachsendem Atomvolumen. Man kann die Elemente zu einer Reihe nach Mafsgabe des Einflusses auf die Absorptionsfähigkeit ihrer Verbindungen ordnen. In dieser Reihe sind die Stellungen einzelner Elemente wohl noch mit Unsicherheit behaftet, trotzdem aber ist es doch auffallend, in welch' gutem Einklang mit der Reihenfolge der

Atomvolumina in flüssigen Verbindungen diese Anordnung steht. Nach aufsteigender Absorptionsfähigkeit ordnen sich die Elemente wie folgt:

		Atomvol.
	Sn	40,2
Unterschied noch nicht erwiesen	J	37,5
	Br	27,8
	Cl	22,8
	S	22,6
	C	11,0
	O (Hydroxyl)	7,8
Reihenfolge manchmal umgekehrt	H	5,5
	N	2,3
	O (Carboxyl)	12,0

Zur Absorption der Wärmestrahlung wird gewöhnlich eine Alaunlösung $[K_2 Al_2 (SO_4)_4 + 24 H_2O]$ empfohlen. Nach den Ergebnissen seiner Versuche glaubt Friedel die Absorptionsfähigkeit dieser Lösung besonders auf die Rechnung des Gehaltes an Sauerstoff und an Aluminium setzen zu sollen. Man wird aber kaum erwarten dürfen, dafs sie die Wärme stärker als reines Wasser absorbirt, und Versuche bestätigten dies in der That. Eine Lösung von Ammoniumalaun absorbirt viel stärker, noch besser eine solche von Ammoniumsulfat und als bestabsorbirende Lösung giebt Friedel eine concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat an. *R.*

A. Étard. Ueber den molekularen Ursprung der Absorptionsbanden in den Spectren der Kobalt- und Chromsalze[1]). — Von Herschel, Bunsen, Gladstone und Vierordt ist festgestellt worden, dafs die Lösungen der Metallsalze, besonders auch der Salze des Chroms und Kobalts, ausgesprochene Absorptionsspectra besitzen. H. W. Vogel behauptet, dafs die Absorption in den Lösungen eine andere ist, als in den festen Salzen und auch Becquerel wies schon darauf hin, dafs dieselbe in hohem Grade abhängig ist von dem Krystallwassergehalte des betreffenden Salzes. Die Salze der seltenen Erden zeigen dagegen immer, d. h. welches auch die begleitende Säure sein möge, das gleiche Absorptionsspectrum, so dafs dieses geradezu als analytisches Kennzeichen benutzt werden kann. Es bleibt also die Frage offen, ob das Absorptionsspectrum abhängig ist nur von der Natur des Metallatomes oder ob vielmehr das ganze Molekül, sein Aufbau, Wassergehalt u. s. w. als mafsgebend angesehen werden mufs. Étard konnte eine Entscheidung im letzteren Sinne

---

[1]) Compt. rend. 120, 1057—1060.

treffen durch Versuche an Lösungen von Chrom- und Kobaltsalzen. Das Chromchlorür besitzt eine charakteristische Bande im Gelbgrün zwischen D und E ($\lambda = 589 - 527$). Diese fehlt im Sulfat, Alaun und Nitrat, die eine Bande im Roth, in der Nähe von B haben ($\lambda = 678 - 670$). Wird zu diesen letzteren violett gefärbten Salzen ein Nitrit zugesetzt, so geht ihre Farbe in Rothviolett über, Zusatz eines Arseniates färbt sie völlig grün und dennoch bleibt in beiden Fällen die Bande bei B bestehen, nur wird sie um einen geringen Betrag nach dem Roth hin verschoben ($\lambda = 687 - 680$). Auch die Chromsäure zeigt letztere Bande übrigens. Das wasserfreie Chromylchlorid, das Chromat und Bichromat, das Kalium und das Roseochromsulfat haben dagegen keine Absorption im Roth, nur bei $\lambda = 700 - 693$ ist ein schwacher Streifen sichtbar, besonders deutlich beim blauen Kaliumchromoxalat. Verschiedene sehr schwache und scharfe Absorptionsstreifen wurden hier aufserdem beobachtet, die bei den ersterwähnten Fällen fehlen. Es scheint also nicht das Chromatom allein mafsgebend zu sein für die Absorption, denn sonst müfste letztere unter allen Umständen die gleiche bleiben. Die für die rosafarbenen Kobaltsalze charakteristische Bande im Roth liegt im Falle des Sulfates bei $\lambda = 654 - 650$, im Falle des Chlorürs bei 667 — 642, ist also auch hier von dem Säurereste abhängig. Die für gewöhnlich rosenrothe Farbe des Kobaltchlorürs geht beim Erhitzen in Blau über, besonders wenn der Lösung Salzsäure zugesetzt wird. Wenn man diesen Vorgang mit dem Spectrometer verfolgt, so sieht man zuerst bei etwa 66° die Bande $\lambda = 655 - 649$ (s. oben) sehr stark hervortreten, denn später treten Banden auf bei $\lambda = 628$ und $\lambda = 613$, bei 80 bis 85° schliefslich die sehr starke Absorptionsbande zwischen 687 — 680. Die Lösung ist dann tiefblau gefärbt, trotzdem aber läfst sie zwischen 644 — 613 noch rothes Licht hindurch. Das Absorptionsspectrum der blauen Lösung besteht also aus dem der rothen, vermehrt um zwei neue Banden. Es scheint demnach auch hier nicht das Kobaltatom, sondern vielmehr die innere Anordnung des Moleküls die Eigenschaften des Absorptionsspectrums zu bedingen. Besonders hervorzuheben hält Étard noch für nöthig, dafs dieselbe Bande unter Umständen mehr oder weniger verschoben werden kann, und dafs die Zusammensetzung des Absorptionsspectrums aus mehreren Banden durchaus nicht als Beweis gelten kann für die Zusammengesetztheit des Metallatomes, wie dies bei den seltenen Erden bisweilen behauptet worden ist. *R.*

G. Krüfs. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen. Nachtrag [1]. — Aus dem Nachlasse von G. Krüfs veröffentlicht dessen Bruder H. Krüfs eine Anzahl von Messungen der Absorptionserscheinungen in Lösungen organischer Verbindungen, die sich an eine frühere Arbeit von G. Krüfs anschliefsen [2]. *R.*

P. Lenard. Ueber die Absorption der Kathodenstrahlen [3]. — Lenard's Entdeckung, dafs Kathodenstrahlen durch ein dünnes Aluminiumfenster aus dem Entladungsrohr, in welchem sie erzeugt wurden, in einen anderen Raum zu treten vermögen, ermöglichte es, die Absorption der Kathodenstrahlen zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen. Als Resultat der überaus difficilen Untersuchung ergab sich, dafs die Absorptionsfähigkeit beliebiger Stoffe fast lediglich durch die Dichte bestimmt ist und zwar erweist sich dies Gesetz als gültig für alle Dichtezustände der Materie von verdünnten Gasen an bis zu den Schwermetallen. Der Quotient von Absorptionsvermögen und Dichte ist für ein Gebiet von etwa acht Zehnerpotenzen in Anbetracht der Schwierigkeiten der Messungen vorzüglich constant, wie folgende Tabelle zeigt:

Substanz	Absorptionsvermögen cm^{-1}	Dichte gcm^{-3}	$\frac{\text{Absorptionsvermögen}}{\text{Dichte}}$ $g^{-1}cm^{-2}$
Wasserstoff, 3,3 mm Druck	0,001 49	0,000 000 368	4040
Luft, 0,78 mm Druck . . .	0,004 16	0,000 001 25	3330
Wasserstoff, 760 mm Druck	0,476	0,000 084 9	5610
Luft, 760 mm Druck . . .	3,42	0,001 23	2780
Schwefl. Säure, 760mm Druck	8,51	0,002 71	3110
Collodiumhaut	3310	1,10	3010
Papier	2690	1,30	2070
Glas	7810	2,47	3160
Aluminium	7150	2,70	2650
Glimmer	7250	2,80	2590
Unechtes Blattgold	23 800	8,90	2670
Silber	32 200	10,5	3070
Gold	55 600	19,3	2880
		Mittel:	3200

Bs.

[1] Zeitschr. physik. Chem. 18, 559—562. — [2] JB. f. 1888, S. 442. — [3] Wiedem. Ann. 56, 255—275.

Drehungsvermögen.

H. Landolt. Ueber eine veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke [1]). — Landolt beschreibt einige Abänderungen an der bisher üblichen Form der Polarisationsapparate, die besonders den Zweck haben, die Construction einfacher und daher billiger zu machen und die Heizung der Meſsröhren auf beliebige höhere Temperaturen zu gestatten. *R.*

Franz Schmidt und Haensch. Halbschattenpolarisationsapparat [2]). — Bei diesem Halbschattenpolarisator findet eine Drei- oder Mehrtheilung des Gesichtsfeldes statt. Hierzu wird z. B. bei einer Dreitheilung der Polarisator aus drei Prismen hergestellt, vor deren einem die beiden anderen einander gleichen Prismen seitlich vorgesetzt sind. Durch diese Anordnung wird eine Fläche zwischen zwei gleichen Flächen zu gleicher Helligkeit gebracht und dadurch die Empfindlichkeit bedeutend erhöht. *Op.*

H. Traube. Ueber das optische Drehungsvermögen von Körpern im krystallisirten und im flüssigen Zustande [3]). — Von den bis jetzt bekannten regulären oder optisch einaxigen, in Lösung activen Substanzen lassen die meisten im krystallisirten Zustande Circularpolarisation vermissen. Da die Mehrzahl dieser Körper auch im amorphen Zustande ein gewisses Drehungsvermögen besitzt, so scheint die Annahme wohl gerechtfertigt, daſs die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Krystallen ganz unabhängig ist von der molekularen und daſs die molekulare Drehung in regulären oder optisch einaxigen Krystallen vollständig aufgehoben werden könne. Um diese noch wenig sicher gestellte Annahme zu prüfen, unterzog Traube eine Anzahl von Körpern im flüssigen, amorphen und krystallinischen Zustande einer erneuten Untersuchung. Es ergab sich dabei, daſs in manchen Fällen das molekulare Drehungsvermögen von in Lösung activen Substanzen in den Krystallen unverändert erhalten bleibt (Patchoulicampher, Laurineencampher) oder daſs die Circularpolarisation in den Krystallen zunimmt (Maticocampher, weinsaures Rubidium). Traube macht die Annahme, daſs im letzteren Falle sich das durch die Lagerung der Atome im Molekül bewirkte Drehungsvermögen addirt zu einer von dieser jedenfalls unabhängigen Drehung, welche durch die Art des Aufbaues der Krystallmoleküle verursacht wird. Der schon länger bekannten Erscheinung, daſs beim weinsauren

[1]) Ber. 28, 3102—3104. — [2]) D. R.-P. Nr. 82523. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1895, S. 195—205.

Rubidium und weinsauren Cäsium die molekulare Drehung ihrem Sinne nach der krystallographischen entgegengesetzt ist, könnten zwei verschiedene Ursachen zu Grunde liegen. Es wäre einmal vielleicht denkbar, dafs auch der Sinn des molekularen Drehungsvermögens bei dem Uebergange der Substanz in den krystallisirten Zustand gewechselt hat. Jedoch kann man sich auch vorstellen, dafs die Drehung der Krystalle sich zusammensetzt aus einer molekularen Rechtsdrehung z. B. und einer numerisch überlegenen krystallographischen Linksdrehung. Nach diesen Ausführungen stände dann aber zu erwarten, dafs in allen Fällen bei Substanzen, welche im amorphen Zustande ein Drehungsvermögen zeigen, auch bei den optisch einaxigen und regulären Krystallen Circularpolarisation zu beobachten sein müfste. Dies ist jedoch bekanntlich nicht der Fall. Es ist aber zu bedenken, dafs auch ein verhältnifsmäfsig hohes Drehungsvermögen einer activen Substanz sich in der dünnen, von Krystall nur erhältlichen Platte auf einen geringen Betrag reducirt. Es liegt also nahe, anzunehmen, dafs die Drehung im krystallinischen Zustande nie verschwindet, vielmehr nur in den meisten Fällen sich der Beobachtung entzieht. *R.*

A. Aignan. Ueber die „molekulare Abweichung" oder das „molekulare Drehungsvermögen" optisch activer Substanzen [1]). — Das „specifische Drehungsvermögen" optisch activer Substanzen ist von Biot durch den Ausdruck definirt worden: $[\alpha] = \frac{\alpha}{l\,d}$, wo α den beobachteten Ablenkungswinkel bei einer Schichtlänge l der activen Substanz und d deren Dichte bedeutet. Von Aignan ist hieraus das „molekulare Drehungsvermögen" durch Multiplication mit dem Molekulargewichte M der activen Substanz abgeleitet:

$$[\alpha'] = M[\alpha] = \frac{M\alpha}{l\,d}.$$

Andererseits hat Guye [2]) unter Bezeichnung „molekulare Deviation" eine Gröfse eingeführt, welche durch den Ausdruck:

$$(\delta) = \frac{\alpha}{l}\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$$

dargestellt wird. Diese Gröfse (δ) giebt nach Guye die Abweichung wieder, die beobachtet wird, wenn das Licht Flüssigkeitsschichten von gleichem Gehalte an activen Molekülen passirt, denn da $\frac{M}{d}$ das scheinbare Molekularvolumen repräsentirt, so ist

---

[1]) Compt. rend. 120, 723—725. — [2]) JB. f. 1893, S. 44.

die Cubikwurzel hieraus Schichtlängen von constantem Molekulargehalte proportional. Aignan führt nun aus, dafs bei homogenen Flüssigkeiten die Formel von Guye zulässig ist, dafs sie aber bei verdünnten Lösungen activer Stoffe versagt. Vergleicht man nämlich die Guye'sche Deviation mit dem Biot'schen Ausdrucke, so wird:

$$(\delta) = [\alpha]\sqrt[3]{Md^2}.$$

Nehmen wir nun an, dafs 1 g-Mol., also M g der activen Substanz in Q g eines Lösungsmittels vertheilt sind, so ist die Concentration $\varepsilon = \frac{M}{M+Q}$. Führen wir noch die Dichte d_1 der Lösung ein, so wird:

$$(\delta) = [\alpha]\sqrt[3]{M \,.\, \varepsilon^2 d_1^2}$$

und man sieht, dafs dieser Ausdruck eine variable Gröfse darstellt, die kleiner wird bei zunehmender Verdünnung und bei Auflösung der activen Substanz in einem Lösungsmittel von geringerem specifischen Gewichte. Ein zweiter theoretischer Einwand ist der, dafs (δ) gar nicht, wie Guye behauptet, die Abweichungen „in flüssigen Schichten von demselben Gehalte an activen Molekülen" darstellt. Wenn der Querschnitt des Strahlenbündels nicht, wie Guye dies thut, unendlich klein gesetzt wird, sondern gleich der Flächeneinheit, wenn man also nicht nur einen geometrischen Strahl, sondern ein wirkliches Strahlenbündel in Rücksicht zieht, so trifft dies Bündel eine Anzahl N von Molekülen, die gegeben wird durch die Beziehung: $N = \frac{\varrho}{M}$, wo ϱ die Masse des activen Körpers in der Volumeneinheit repräsentirt. Die Gesammtabweichung ist α, diejenige auf 1 cm Weglänge $\frac{\alpha}{l}$, wenn die Dichte $= 1$ gesetzt wird. Durch Einsetzung in dem Ausdrucke von Guye erhalten wir:

$$(\delta) = \frac{M\alpha}{l\varrho} = M[\alpha]$$

und diese Form ist unabhängig von der Verdünnung, wie das specifische Drehungsvermögen nach Biot. Es ist also unzweckmäfsig, den Guye'schen Ausdruck an Stelle des altbewährten von Biot einführen zu wollen. *R.*

Ph. A. Guye. Molekularrotation und molekulare Deviation [1]). — Guye wendet sich gegen den Vorwurf von Aignan [2]), dafs er

[1]) Compt. rend. 120, 876—877. — [2]) Vorstehendes Referat.

die als unter allen Umständen nahezu constant anzusehende „Molekularrotation“ von Biot durch die „molekulare Deviation“ ersetzen wolle, die nicht in gleicher Weise von den Versuchsbedingungen unabhängig ist. Guye hat die seit lange anerkannte Molekularrotation durchaus nicht durch seinen neuen Ausdruck für das Drehungsvermögen verdrängen wollen, sondern hat letzteren nur neben der Molekularrotation zur Prüfung seiner Regel des Asymmetrieproductes benutzt. Ueberdies geht die ganze Deduction, in welcher Aignan die Inconstanz der „molekularen Deviation“ nachweisen will, von der Voraussetzung aus, dafs stets die Molekularrotation selbst absolut constant sei. Dies ist nun aber durchaus nicht der Fall, sondern auch der Biot'sche Ausdruck hängt sehr stark ab von der Temperatur, der Natur des Lösungsmittels und der Concentration. Die beobachteten Unregelmäfsigkeiten übersteigen weit den Betrag der möglichen Versuchsfehler. Es dürfte wohl als ganz gleichberechtigt anzusehen sein, wenn man die Messungsresultate darstellt entweder in Form der „Molekularrotation“, die voraussetzt, dafs alle Lösungen zurückgeführt werden auf ein gleiches Grundvolumen, das stets dieselbe Anzahl gelöster Moleküle enthält, oder der „molekularen Deviation“, der zufolge alle Flüssigkeiten im Polarimeter in so langen Schichten mit einander verglichen werden, dafs der polarisirte Lichtstrahl immer auf seinem Wege durch die Lösung die gleiche Anzahl activer Moleküle trifft. Diese Berechnungsweise gründet sich auf die experimentell festgestellte Thatsache, dafs die polarimetrische Abweichung nicht abhängig ist vom Querschnitt des Strahlenbündels. Keiner der beiden Ausdrücke giebt die Resultate der Messungen ganz unabhängig von den Versuchsumständen wieder, man kann also keinem von beiden unbedingt den Vorzug geben. *R.*

A. Colson. Ueber eine Formel des Herrn Guye[1]). — In einer Arbeit von Guye u. Jordan[2]) sind verschiedene Beobachtungen von Drehungsvermögen optisch activer Substanzen mitgetheilt, welche den Forderungen der von Guye aufgestellten Formel widersprechen. Colson weist darauf hin, dafs er die Ungültigkeit dieser Formel bereits früher nachgewiesen hat in den Fällen des Acetylweinsäureanhydrids und seiner Metallsalze, der Salze durch Wasser nicht zersetzbarer Diamine und der Aepfelsäureester. Auch die Aenderungen des Drehungsvermögens mit der Temperatur sprechen gegen die Guye'sche Formel. Der Iso-

[1]) Compt. rend. 120, 1416. — [2]) Daselbst, S. 1274.

butylamyläther ändert beim Abkühlen den Sinn seines Drehungsvermögens und Ramsay hat zudem nachgewiesen, dafs dieser Aether keinerlei Molekularassociation bei niederen Temperaturen aufweist. Aufser diesen starken Veränderungen des Drehungsvermögens bei wechselnden Temperaturen glaubte Colson solche auch erwarten zu müssen, wenn statt des gewöhnlich benutzten gelben Lichtes andere Lichtarten zur Verwendung kamen. Seine diesbezüglichen Versuche bestätigten dies vollkommen. Er bestimmte das Drehungsvermögen der angeführten Substanzen bei 15^0 und in Schichten von 20 cm Länge und erhielt folgende Werthe:

	Gelbes Licht	Thallium-grün	Strontium-roth	
Methylamyläther	20′	10	—	Abnahme
Isoamyläther	41	65	54	Zunahme
Isobutylamyläther . . .	14	24	—	Zunahme
Amylacetat	63	—	45	Abnahme

Während also der Uebergang zu anderen Lichtarten in einigen Fällen das Drehungsvermögen erhöht, wird dasselbe in anderen Fällen vermindert, und hieraus geht hervor, dafs es nicht zulässig ist, das Drehungsvermögen als allein vom chemischen Bau des Moleküls abhängig darzustellen. Auch die Begründung der Guye'schen Formel aus der stereochemischen Construction der asymmetrischen Moleküle erscheint Colson sehr anfechtbar. An den Ecken eines Kohlenstofftetraëders nimmt Guye die vier Gruppen gebunden an, ohne dafs irgend welche Wirkung derselben auf einander zugelassen wird, und dann ferner ist das Attractionscentrum des Moleküls, das asymmetrische Kohlenstoffatom, an Masse geringer als jede einzelne der vier von ihm festgehaltenen Gruppen. *R.*

Ph. A. Guye und A. P. do Amaral. Optisches Drehungsvermögen einiger Amylderivate im flüssigen und im dampfförmigen Zustande[1]. — Durch die Untersuchungen von Gernez ist festgestellt, dafs das optische Drehungsvermögen des Camphers, des Terpentinöls und einiger anderer Substanzen denselben Richtungssinn behält und auch nahezu dieselbe absolute Gröfse, wenn die Stoffe aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand übergehen. Es ist nun seitdem eine ganze Reihe von Stoffen bekannt

[1]) Compt. rend. 120, 1345—1348; Arch. ph. nat. 33, 409—434, 513—529.

geworden, deren Drehungsvermögen sogar in demselben Aggregatzustande der Flüssigkeiten erhebliche Aenderungen bei zunehmender Temperatur erleidet. Daher war es zweifelhaft, ob die Gernezsche Regel sich auch in einer gröfseren Zahl von Fällen bewahrheiten würde. Unter den activen Flüssigkeiten sind mehrere, deren Moleküle im flüssigen Zustande eine gewisse Neigung, sich zu polymerisiren, zeigen, die aber im Dampfzustande nur aus Einzelmolekülen bestehen. Bei diesen ganz besonders waren Abweichungen von der obigen Regel zu erwarten. Die in den Bereich der Untersuchung gezogenen Körper gehören ausnahmslos zur Gruppe der primären Amylderivate. Sie können in zwei Klassen eingetheilt werden, deren erste diejenigen umfafst, die im flüssigen Zustande aus Einzelmolekülen bestehen. Hier wurden untersucht: Valerylaldehyd, Valerylaldoxim, Amylacetat, Methylvalerat, Amylchloracetat, Diamyl, Isobutylamyl, Amylamin, Diamylamin, Amylbromid, Amyljodid. Aus der zweiten Klasse, bei denen die Flüssigkeit aus mehr oder weniger grofsen Molekularcomplexen besteht, wurden Amylalkohol und Valeriansäure gewählt. Die Beschreibung des Apparates, dessen wesentlicher Theil in einem heizbaren, 3 m langen Polarisationsrohre bestand, wird ausführlich in den Abhandlungen in den Arch. ph. nat. gegeben. Ebendort finden sich die vollständigen Versuchsresultate verzeichnet. Die Messungen des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten wurden bei gewöhnlicher Temperatur (13 bis 27°) und bei höheren Temperaturen (50 bis 70°) ausgeführt. Es ergab sich, dafs im Allgemeinen das Drehungsvermögen mit steigender Temperatur abnimmt. Allein beim Amylamin, das übrigens als einziges negativen Drehungssinn besitzt, nahm der absolute Werth der Drehung zu. Beim Valerylaldehyd ist die Abnahme des Drehungsvermögens ganz beträchtlich (14,09 bei 13°, 11,14 bei 72,5°), worauf noch zurückzukommen sein wird. Die Messungen an Dämpfen lieferten folgende Resultate. Bei den Stoffen mit geringem Drehungsvermögen ergaben sich im flüssigen und gasförmigen Zustande innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler übereinstimmende Werthe des specifischen Drehungsvermögens. Dasselbe ist also hier unabhängig vom Aggregatzustande. Die Stoffe mit gröfseren Werthen der Drehung, die im flüssigen Zustande keine Polymerisation erleiden, hatten im Dampfzustande nahezu das gleiche, wenn auch durchweg etwas verminderte Drehungsvermögen. Allein das Valerylaldehyd macht hier eine Ausnahme, indem seine Drehung im Dampfzustande wesentlich kleiner ist als im flüssigen Zustande. Da aufserdem das Drehungsvermögen dieses Stoffes mit der Zeit nicht unerheblich veränder-

lich ist, so liegt der Schlufs nahe, dafs hier, in der Nähe des Siedepunktes vornehmlich, eine Umwandlung (Condensation) eintritt. Auch oben wurde schon auf eine hier vorliegende Anomalie hingewiesen. Bei den beiden Stoffen der zweiten Klasse behält das Drehungsvermögen während des Ueberganges in den Dampfzustand dasselbe Vorzeichen und auch nahezu denselben Werth bei. Diese Körper würden also dasselbe Verhalten zeigen, wie die nicht polymerisirten, doch ist zu bemerken, dafs hier im Gegensatze zu jenem Falle das Drehungsvermögen im Dampfzustande gröfser ist als dasjenige der Flüssigkeit. *R.*

Ph. A. Guye u. Ch. Goudet. Neue Beispiele für die Superposition des optischen Drehungsvermögens asymmetrischer Kohlenstoffatome [1]). — Der Amylester der Amylessigsäure enthält zwei active Amylradicale und folglich zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Seine Formel ist:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

Es wurden nun zwei Verbindungen hergestellt, die dieser Zusammensetzung so weit wie möglich entsprachen, aber nur je eins der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome enthielten, erstens indem ein Gemisch von rechtsdrehender Amylessigsäure und racemischem Amylalkohol, dann indem ein Gemisch von racemischer Amylessigsäure und linksdrehendem Amylalkohol verestert wurden. Das Drehungsvermögen der beiden Ester war + 4,36 und + 1,54. Die Summe beträgt 5,90 und ist beinahe identisch mit dem experimentell bestimmten Drehungsvermögen des Esters mit zwei asymmetrischen C-Atomen (5,64), der hergestellt wurde aus einem Gemisch von rechtsdrehender Säure und linksdrehendem Alkohol. Ein zweiter Fall ist derjenige des Amylesters der Amylmalonsäure, der sogar drei active Kohlenstoffatome enthält nach der Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH-CH_2-CH=\left(COO-CH_2-CH<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right)^2.$$

Auch hier wurden zwei Verbindungen gewonnen, welche sich den Bestand an activen C-Atomen gewissermafsen theilten, einmal durch Einwirkung der rechtsdrehenden Amylmalonsäure auf racemischen Amylalkohol, dann der racemischen Säure auf linksdrehenden Alkohol. Die optischen Drehungsvermögen beider Ester betrugen + 6,10 und + 3,48. Die Summe (9,58) entspricht auch hier dem Drehungsvermögen (9,68) des aus activer Säure und

[1]) Compt. rend. 121, 827—829.

activem Alkohol erhaltenen Esters. Das Princip der Superposition kann also als in beiden Fällen gut bestätigt gelten. *R.*

Ph. A. Guye und M. Gautier. Superposition der optischen Wirksamkeit mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome in demselben activen Molekül. II [1]). — Das früher [2]) von Guye und Gautier aufgestellte Superpositionsprincip konnte in einigen weiteren Fällen bestätigt werden. Das active Amylvalerat hat die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CO-CH<\!\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$$

besitzt also zwei active Kohlenstoffatome. Die Wirkung derselben kommt getrennt zur Geltung einmal im Amylvalerat der Form:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH-CH_2-CH_2-O-CO-CH<\!\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix} \quad \ldots\ldots \quad (II)$$

und dann im Amylvalerat der Form:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Das Drehungsvermögen dieser beiden letzten Substanzen bei 5 cm Schichtlänge betrug + 4,26° und + 1,08°. Die Summe 5,34° stimmt mit dem Drehungsvermögen des Amylvalerates 5,32 nahe überein. Ein zweiter Weg zur Isolirung der beiden optischen Wirkungen bot sich in der Verwendung racemischer Ausgangsproducte. Es wurde einmal active Valeriansäure mit racemischem Alkohol, ein anderes Mal racemische Valeriansäure mit activem Alkohol verestert. Das Drehungsvermögen betrug im ersten Falle 4,40°, im zweiten 1,22°. Die Summe 5,62° stimmt mit dem gefundenen Werthe für das doppelt active Amylvalerat 5,32 immerhin noch nahezu überein. Als zweiter Fall zur Bestätigung des Princips wurde das Amylamylglycolat untersucht, dessen Formel ist:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CH_2-CO-O-CH_2-CH<\!\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

Die beiden mit partieller Drehung ausgestatteten Körper waren hier die Ester:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-CH<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

und

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CO-O-CH_2-CH<\!\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

Die beiden Partialdrehungsvermögen betrugen für 5 cm Schichtlänge 0,36 und 1,13°. Die Summe 1,49° wird durch die experimentell gefundene Zahl 1,39° nahezu bestätigt. In einem experimentellen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 457—463. — [2]) JB. f. 1994, S. 170.

Theile wird die präparative Darstellung der einzelnen Ester eingehend beschrieben. *R.*

I. Welt. Beitrag zur Kenntnifs der activen Amylderivate [1]. — Die Untersuchung erstreckt sich auf die activen Amylkohlenwasserstoffe, die Derivate der Amylessigsäure und die Amylester mit aromatischen Radicalen, im Ganzen 16 Verbindungen mit activer Amylgruppe, deren Mehrzahl noch nicht bekannt war. Die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften der Stoffe wurden bestimmt, so die Dichte bei verschiedenen Temperaturen, die Molekularrefractionen und das optische Drehungsvermögen. Die Veränderungen des Drehungsvermögens mit der Temperatur waren meist gering, doch überschritten sie immerhin die Versuchsfehler. In den häufigsten Fällen war mit einer Temperaturzunahme eine Abnahme des molekularen Drehungsvermögens verbunden. Es zeigte sich ferner, dafs in homologen Reihen die Existenz eines Maximums der Molekularrotation keineswegs an das Vorhandensein von Sauerstoff im Molekül gebunden ist, sondern auch in der Reihe der Kohlenwasserstoffe vorliegt. Die Existenz des Maximums ist andererseits aber durchaus nicht nothwendig. Wenn das erste Glied der Reihe sich schon auf dem absteigenden Aste der Curve befindet, so liegt das Maximum nicht mehr im Bereiche der Reihe. Dies ist z. B. der Fall bei den Estern der Amylessigsäure und den Sauerstoffäthern des Phenylamyls und Benzylamyls. Die aromatischen Amyläther haben viel höhere Drehungsvermögen als ihre Homologen aus der aliphatischen Reihe, und von den drei Amylderivaten der benzolhaltigen Stoffe hat das Paraderivat gewöhnlich die bedeutendste Molekularrotation. *R.*

J. W. Walker. Die Ester der optisch activen Milchsäure, Chlorpropionsäure und Brompropionsäure [2]. — Die Regel von Guye versucht bekanntlich das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen zu berechnen als Function der Verschiebung des mechanischen Schwerpunktes im Tetraëder des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Eine nothwendige Folge hiervon wäre, dafs, wenn zwei Substituenten zwar massengleich, aber sonst verschieden sind, das Drehungsvermögen verschwinden müfste. Diese Forderung wird aber in vielen Fällen nicht bestätigt und das Guye'sche Princip hat sich somit als nicht durchaus zuverlässig erwiesen. Walker hat einige Ester der optisch activen Milchsäure, der Chlorpropionsäure und der Brompropionsäure hergestellt und deren optisches Drehungsvermögen bestimmt. Selbst in diesen verhältnifs-

---

[1] Ann. chim. phys. [7] 6, 115—144. — [2] Chem. Soc. J. 67, 914—925.

mäfsig einfach constituirten Molekülen stellt das Guye'sche Asymmetrieproduct das Drehungsvermögen nicht in genügender Weise dar. Es wurde versucht, die specifischen Einflüsse der einzelnen Substituenten zum zahlenmäfsigen Ausdruck zu bringen, doch können die erhaltenen Resultate in Folge der geringen Anzahl der beobachteten Fälle noch keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben. *R.*

P. Walden. Ueber optisch active Derivate der Bernsteinsäure[1]). — An etwa 50 Derivaten der Bernsteinsäure wurden Messungen des optischen Drehungsvermögens ausgeführt, besonders um bei diesen relativ einfachen Gebilden mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom die Guye'sche Regel des Asymmetrieproductes zu prüfen. Die gewonnenen Resultate lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Unter Substitution eines Wasserstoffatomes der Bernsteinsäure durch die Hydroxylgruppe entsteht die Aepfelsäure. Sämmtliche Ester derselben sind linksdrehend, wobei die Drehung mit zunehmender Gröfse des Alkylrestes erst zunimmt, um etwa beim Propyl das Maximum zu erreichen. Die Amide sind gleichfalls linksdrehend, jedoch stärker als die Ester und ebenso die acydilirten Ester. Rechtsdrehend sind dagegen die von den linksdrehenden Aepfelsäurederivaten sich ableitenden Chlorbernsteinsäurederivate und die entsprechenden Ester der Brombernsteinsäure, und zwar letztere in höherem Mafse. Körper, deren correspondirende Gruppengewichte nahezu gleich, jedoch von verschiedenem Typus sind, haben kein gleiches, oft dagegen ein entgegengesetztes Drehungsvermögen. Ebenso haben Isomere verschiedenes Drehungsvermögen. Körper von gleichem Molekulargewicht, aber ungleichen Gruppengewichten haben theils ein nahes, theils sehr abweichendes Drehungsvermögen. Erheblichen Veränderungen des Gruppengewichtes entspricht oft eine Unveränderlichkeit oder nur eine ganz geringe Veränderung der Drehungsgröfse. Körper, in welchen zwei bezw. drei Massen sich nur um Weniges von einander unterscheiden, sind, statt nahezu inactiv, stark links- oder rechtsdrehend. Sogar wenn zwei Massen einander vollkommen gleich sind, werden sie in keinem Falle inactiv, sondern besitzen starke Linksdrehung. Ester, in welchen eine Vertauschung zweier Massen eintritt, ändern nicht die vorherige Drehungsrichtung, hingegen tritt ein unvorhergesehener Wechsel der Drehungsrichtung ein, wenn — trotz unveränderter ursprünglicher Massenabstufung — durch vorgenommene Substitution ein neuer Typus gebildet wird. *R.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **17**, 245—266.

P. Walden. Ueber optisch active Derivate der Phenylessigsäure und über optische Superposition[1]). — Bisher waren aus der Linksmandelsäure durch Einwirkung von rauchendem Chlorwasserstoff resp. Bromwasserstoff immer nur die inactiven Phenylchlor- bezw. Phenylbromessigsäuren erhalten worden, Walden gelang es jedoch, auch die activen Formen dieser beiden Säuren darzustellen. Eine ganze Reihe von Derivaten derselben, sowie auch der Linksmandelsäure wurden auf ihr optisches Drehungsvermögen hin untersucht und die erhaltenen Resultate bestätigten die in der vorstehend referirten Arbeit erwähnten, sehr eigenthümlichen und mit der bisherigen Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatomes in directem Widerspruch stehenden Beobachtungen. Wiederum zeigte sich, dafs im Gegensatz zu der Guye'schen Hypothese bei absoluter Gleichheit zweier Gruppengewichte nie Inactivität eintritt, sondern dafs solche Körper oft sogar ein sehr hohes Drehungsvermögen besitzen, dafs ferner bei der Aenderung der Reihenfolge zweier Gruppengewichte die geforderte Aenderung des Drehungsvorzeichens nicht eintritt, dafs dagegen eine solche stattfindet bei Verbindungen, in denen keine Aenderung in der Abstufung der Gruppengewichte vollzogen wurde, und dafs schliefslich verschiedene Körper mit nahe denselben Gruppengewichten eine ganz verschiedene Drehungsgröfse besitzen. Während alle alkylirten und acidylirten Derivate der Linksmandelsäure ebenfalls linksdrehend waren, zeigten die durch Ersatz der OH-Gruppe aus der letzteren abgeleiteten Chlor- und Bromverbindungen Rechtsdrehung. Die hier und an den Abkömmlingen der Bernsteinsäure (s. voriges Ref.) beobachteten Thatsachen widersprechen nicht nur der von Guye aufgestellten Regel des Asymmetrieproductes, sondern auch der ganzen van 't Hoff'schen Theorie, welche die Asymmetrie des Kohlenstoffatomes als unerläfsliche Bedingung für das Zustandekommen einer optischen Drehung annimmt, vollkommen. (Da andererseits aufser den hier erwähnten keine Ausnahme von der van 't Hoff'schen Regel bekannt geworden ist, scheint nicht ausgeschlossen, dafs hier vielleicht intramolekulare Umlagerungen die wahre Constitution der von Walden dargestellten Stoffe verdecken. D. Ref.) Bei dem Methyl-, dem Aethyl- und Isobutylester der Mandelsäure tritt in auffallender Weise ein Einflufs des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen hervor. Die specifische Drehung des Aethylesters z. B. beträgt in der reinen überschmolzenen Substanz —123,12°, in Acetonlösung —90,62°, in Schwefel-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 705—724.

kohlenstofflösung — 180,0°. Der Einfluſs des Lösungsmittels könnte in einer Polymerisation des Esters in den Lösungen beruhen. Dies wird jedoch dadurch ausgeschlossen, daſs die Siedepunktsbestimmung für den Ester in beiden Fällen normale Molekulargewichte ergab. Eine Zersetzung des Esters war nicht anzunehmen, da er nach Entfernung der Lösungsmittel unverändert zurückgewonnen wurde, auch eine chemische Umlagerung konnte nicht der Grund sein, denn wenn der Ester nach Abdestilliren des Acetons im Schwefelkohlenstoff gelöst wurde oder umgekehrt, zeigte er genau das dem zweiten Lösungsmittel charakteristische Drehungsvermögen. Die Möglichkeit einer Anlagerung der Lösungsmittel an das Molekül ist darum nicht wahrscheinlich, weil der Ester stets — auch bei niederen Temperaturen — ohne Krystallaceton oder Krystallschwefelkohlenstoff ausgeschieden wird. Es scheint also, daſs die Wirksamkeit der Lösungsmittel eine reine Contactwirkung ist, die etwa so zu denken wäre, daſs die Moleküle des Esters in ihrer inneren Beweglichkeit mehr oder weniger behindert werden. Die von Guye und Gautier an einigen Beispielen erwiesene Superposition der Wirkung mehrerer im selben Molekül vorhandener activer Kohlenstoffatome hat Walden, wie früher, so auch diesmal, in einer ganzen Zahl von Fällen zutreffend gefunden. Im Uebrigen braucht man nicht so eifrig nach Bestätigung dieses Princips zu suchen. Es liegt ja der Theorie der optischen Inactivität der Mesoweinsäure zu Grunde und ist schon vom Begründer der Stereochemie, von van 't Hoff, stillschweigend als gültig vorausgesetzt worden und hat in dieser einfachen Form zahlreiche Bestätigungen erfahren. *R.*

R. Anschütz und H. Reitter. Ueber das Drehungsvermögen der l-Aepfelsäureester[1]. — Die erste homologe Reihe optisch activer Substanzen waren die von Anschütz und Pictet[2]) untersuchten r-Weinsäureester. Schon im Anschluſs hieran sollten auch andere homologe Reihen, besonders die l-Aepfelsäureester, zur Messung des Drehungsvermögens herangezogen werden, doch stellten sich dem mancherlei experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Da nunmehr von anderen Seiten mehrfach homologe Reihen untersucht worden sind, so glauben die Verfasser den Versuch wenigstens für einige Glieder der l-Aepfelsäureesterreihe und der Acetyl-l-Aepfelsäureesterreihe mittheilen zu sollen. Nach einigen Bemerkungen über die Darstellung dieser Körper geben Anschütz und Reitter eine Tabelle der Siedepunkte unter vermindertem Druck, der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 493—496. — [2]) JB. f. 1880, S. 804.

Dichten, des Drehungsvermögens und der aus letzteren berechneten Molekularrotation für die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und n-Butylester. Es zeigt sich hierbei, dafs die Differenzen zwischen dem molekularen Drehungsvermögen der entsprechenden Glieder beider Reihen nahezu gleich sind. Auf die Thatsache, dafs das molekulare Drehungsvermögen der l-Aepfelsäureester und der r-Weinsäureester bis zu den Butylestern immer langsamer wächst, ist wohl die Configuration der Radicale von wesentlichem Einflufs. Bei den normalen, mehr als zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome enthaltenden Radicalen sind die Kohlenstoffatome nicht auf einer geraden, sondern auf einer gekrümmten Linie angeordnet. Die Radicale der höheren Alkohole stellen wahrscheinlich spiralförmige Gebilde im Raume dar. *R.*

R. Nasini und G. Gennari. Anomalie in der Rotationsdispersion der Aepfelsäure[1]). — Es wurde unter Benutzung der von Landolt beschriebenen Strahlenfilter die Rotationsdispersion der Aepfelsäure bei verschiedenen Temperaturen und in verschieden concentrirten Lösungen untersucht. Bei 20° drehen mäfsig verdünnte Lösungen das Licht aller Farben nach links und zwar ist der Betrag der Drehung für die grünen Strahlen ein Maximum, das nach beiden Enden des Spectrums hin einen Abfall zeigt, nach dem blauen Ende allerdings weniger als nach dem rothen. Bei steigender Temperatur geht die Linksdrehung allmählich in eine Rechtsdrehung über, zuerst für die blauen Strahlen, dann für die grünen und rothen. Das Maximum der Linksdrehung wird dabei nach dem rothen Ende des Spectrums zu verschoben. Im gleichen Sinne wirkt die Verdünnung der Lösung und ein Zusatz von Borsäure. Letzterer hebt die anfängliche Anomalie jedoch hier nicht vollständig auf, wie im Falle der Weinsäure. Auch die Lösungen in Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol und Aceton zeigen ein analoges Verhalten, d. h. zunächst Linksdrehung, die allmählich in Rechtsdrehung übergeht, wenn die Concentration geändert wird. Das Natriumsalz der Aepfelsäure besitzt ebenfalls anomal hohe Dispersion, doch fehlt hier das Maximum. Die Linksdrehung steigt regelmäfsig vom Roth zum Blau hin an und geht bei höheren Concentrationen für die grünen und blauen Strahlen in Rechtsdrehung über. Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist nur die Annahme möglich, dafs die Aepfelsäure aus zwei verschiedenen Stoffen besteht, von denen einer rechts, der andere links dreht und die verschiedenes

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 417—438; Zeitschr. physik. Chem. 19, 113—129.

Dispersionsvermögen besitzen. Dafs die beiden Stoffe r- und l-Aepfelsäure sind, erscheint jedoch unwahrscheinlich, vielmehr dürfte die Ursache in einer Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelösten Moleküle zu suchen sein. Um eine Polymerisirung kann es sich nicht handeln, da die kryoskopische und ebullioskopische Untersuchung durchweg das normale Molekulargewicht ergaben, auch eine Bildung von Krystallmolekülen, wie Wyrouboff annimmt, erscheint deshalb ausgeschlossen. Die Bildung von Hydraten müfste eine andere Verschiebung der Dispersionsverhältnisse mit steigender Temperatur ergeben. Auch der Versuch, die elektrolytische Dissociation zur Erklärung heranzuziehen, mifslang und so bleibt wohl nur die Vermuthung übrig, dafs das Lösungmittel die elektrolytische Dissociation durch eine Umgestaltung der molekularen Constitution vorbereitet, wie auch die organischen Lösungsmittel die Aetherification durch eine vorhergehende Formverschiebung der Moleküle einzuleiten scheinen. *R.*

P. Freundler. Ueber die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens in der Weinsäurereihe und über das Drehungsvermögen der gelösten Stoffe. III. Theil[1]). — Der vorliegende dritte Theil der Untersuchungen[2]) beschäftigt sich mit dem Einflufs der Temperatur und der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen der Weinsäureester. Bei den tetrasubstituirten Estern erwies der Einflufs der Temperatur sich als nur sehr gering, bei den dialkylirten Estern dagegen war er sehr erheblich. Der Grund für diese Erscheinung kann nicht etwa in einer mit der Temperatur fortschreitenden Spaltung von polymeren Molekülen bei den letzteren Substanzen beruhen, denn wie Untersuchungen von Ramsay ergeben haben, sind sie in dem beobachteten Temperaturintervalle durchaus monomolekular. Es scheint vielmehr der mehr symmetrische Molekülaufbau der tetrasubstituirten Ester bei Ausdehnung der Substituenten mit steigender Temperatur weniger grofse Verschiebungen zu erleiden, als bei den nur dialkylirten Derivaten. Um den Einflufs der Lösungsmittel zu studiren, untersuchte Freundler Lösungen der tetrasubstituirten Ester in einer grofsen Zahl von Flüssigkeiten. Er fand, dafs einige derselben das Drehungsvermögen gar nicht oder nur sehr wenig beeinflussen (Alkohol, Aceton, Aether), andere, wie Essigsäure und Schwefelkohlenstoff, dasselbe vermehren und eine sehr grofse Anzahl (Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, Benzol, Ligroin, Toluol) den algebraischen Werth desselben vermindern. Die Erniedrigung ist

[1]) Ann. chim. phys. [7] 4, 235—271. — [2]) JB. f. 1894, S. 171.

zudem stärker in den Chlorverbindungen als in den Jodverbindungen, am stärksten jedoch in den Bromiden, sie nimmt aufserdem zu mit dem Zahlenverhältnifs der Chloratome zu den Kohlenstoffatomen des Moleküls. Auch die Concentration der Lösung ist von wesentlichem Einflufs. Freundler fand, dafs in den Fällen, wo das Lösungsmittel die Drehung nur wenig verändert, diese auch nur unbedeutend vom Gehalte der Lösung abhängt. In den Fällen aber, wo das Drehungsvermögen stark beeinflufst wird, nähert sich der Werth der Molekularrotation mit steigender Concentration demjenigen an, den die Substanz im reinen, flüssigen Zustande aufweist. Sehr wesentlich ist ferner der Hinweis auf einen gewissen Parallelismus zwischen dem anomalen kryoskopischen Verhalten der Weinsäureester in manchen Lösungsmitteln und der in eben denselben stattfindenden Beeinflussung des Drehungsvermögens. In Lösungsmitteln, wo die Ester normale Gefrierpunktsdepression besitzen, ist auch das Drehungsvermögen normal. Die anomalen Werthe der Molekularrotation sind also demnach mit einer Veränderung des Moleküls (Dissociation oder Polymerisation) ursächlich verbunden. Aus den zu grofsen Erniedrigungen des Gefrierpunktes geht hervor, dafs es sich hier nicht um eine Polymerisation, sondern nur um einen Zerfall der Ester handeln kann. Ueber die Natur des letzteren geben einige Beobachtungen Aufschlufs, die Freundler an Lösungen der tetrasubstituirten Ester in Benzol gemacht hat. Er fand nämlich, dafs diese Lösungen deutlich eine saure Reaction zeigen, die bei den reinen flüssigen Estern fehlt. Aufserdem wurde beim Erhitzen der Auflösung des Divalerylpropyltartrates in Gemischen von Benzol- und Chlorverbindungen eine pulverförmige weifse Substanz abgeschieden und die bleibende Flüssigkeit war sauer geworden. Es scheint also, dafs ein Zerfall der Ester in Weinsäureanhydrid und in Derivate des Aethylenoxydes vorliegt. Dieser Zerfall ist indessen nicht vollständig, sonst könnte die Gefrierpunktsdepression nicht von der Concentration abhängen und müfste in allen Lösungsmitteln die gleiche sein, es besteht vielmehr, gerade wie bei der elektrolytischen Dissociation, ein gewisses Dissociationsgleichgewicht. *R.*

P. Freundler. Die Veränderung des Drehungsvermögens in der β-Methyladipinsäurereihe [1]. — Freundler hat einige neue Ester der β-Methyladipinsäure dargestellt und deren Drehungsvermögen bestimmt. Dasselbe betrug:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 823—834.

Säure	+ 8,4°
Dimethylester	+ 0,6
Diäthylester	— 0,9
Dipropylester	+ 0,2
Diisobutylester	+ 0,5

Der doppelte Zeichenwechsel des Drehungsvermögens ist mit der Regel des Asymmetrieproductes nicht vereinbar und weist auf constitutive Einflüsse hin. Die Temperatur beeinflufst das Drehungsvermögen in den vorliegenden Fällen nur wenig, doch konnte dieser Einflufs immerhin experimentell sicher festgestellt werden. Auch die Auflösung in verschiedenen Lösungsmitteln verändert das Drehungsvermögen nur wenig; beides weist also darauf hin, dafs die Ester keine Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen haben, die bei Erwärmung oder Auflösung zerfallen könnten. In dem zweiten Theile der Abhandlung beschreibt Freundler die Darstellung und die Eigenschaften des von ihm neu dargestellten Propylesters der Diönanthylweinsäure und des Benzylesters der Dibenzoylweinsäure, sowie der Chloride der normalen Valeriansäure, Caprylsäure, Oenanthylsäure, Isocaprylsäure und Phenylpropionsäure. *R.*

Mose Pescetta. Drehungsvermögen des α-Mononitrocamphers in verschiedenen Lösungsmitteln [1]). — Wie viele andere Stoffe, zeigt auch der α-Mononitrocampher verschiedenes Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol und Benzol. Es liegt nahe, diese Erscheinung auf eine Polymerisation in den Lösungen zurückzuführen, doch erwies sich hier diese Vermuthung nicht als zutreffend, da die Bestimmungen des Gefrierpunktes und Siedepunktes durchaus normale Werthe des Molekulargewichtes in beiden Lösungsmitteln ergaben. *R.*

A. Levy. Multirotation der Dextrose [2]). — Als Multirotation wird die Erscheinung bezeichnet, dafs Rohrzucker und andere Zuckerarten in frisch hergestellten Lösungen ein gröfseres optisches Drehungsvermögen aufweisen, als in Lösungen, die schon einige Zeit lang gestanden haben. Durch neuere Untersuchungen von Jacobi [3]) ist es wahrscheinlich gemacht, dafs der Zucker allmählich einen Hydratationsprocefs erleidet, auf den der Rückgang der Rotation zurückzuführen ist. Durch Zusatz von Säuren und besonders von Basen wird die Verminderung des Drehungsvermögens erheblich beschleunigt, durch Zusatz von Methylalkohol

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 418—423. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 301—324. — [3]) JB. f. 1892, S. 488.

dagegen behindert. Zur näheren Untersuchung der Reaction bestimmte Levy die Abnahme des Drehungsvermögens in Dextrose-Lösungen bei etwa 20° und bei einem Procentgehalt von 1 bis 5 Proc. der Lösungen. Zur Darstellung der Reactionsgeschwindigkeit erwies sich die monomolekulare Formel als geeignet. Da indessen die Beobachtung des anfänglichen Drehungsvermögens mit Schwierigkeiten verbunden war, gestaltete Levy die gewöhnliche Formel so um, dafs eine Elimination des Anfangswerthes möglich war. Aus den zunächst in reinen wässerigen Lösungen angestellten Versuchen ergab sich die Geschwindigkeitsconstante (multiplicirt mit 100000) bei 20,1° zu 610, bei 20,25° zu 637. Die Temperatur erweist sich demnach als von grofsem Einflusse und mufste sehr sorgfältig constant gehalten werden. Durch Zusatz von Säuren in verschiedenen Concentrationen wurde die Reaction wesentlich befördert. Die z. B. für 0,1 normale Säuregehalte gefundenen Constanten C waren:

Salzsäure	2300	1690	100	100
Salpetersäure	2283	1673	98,99	99,6
Trichloressigsäure	2325	1688	96,67	62,3
Schwefelsäure	1866	1256	71,95	65,1
Dichloressigsäure	1670	1033	62,41	25,3
Monochloressigsäure	1004	367	17,25	4,9
Essigsäure	716	79	4,70	1,42
Propionsäure	630	26	1,63	0,33

Durch den Abzug der C-Werthe für rein wässerige Lösungen wird die in der zweiten Spalte verzeichnete Beschleunigung der Reaction erhalten. Die dritte Spalte giebt die gleichen Werthe wieder, bezogen auf den für $^1/_{10}$ HCl gefundenen = 100. Die vierte Spalte enthält zum Vergleich die aus dem elektrischen Leitvermögen berechneten Affinitätsconstanten. Wenn auch die Reihenfolge der Zahlenwerthe in Spalte 3 und 4 die gleiche ist, so sind die entsprechenden Constanten durchaus nicht in genügender Uebereinstimmung. Levy glaubt diese Discrepanz auf Rechnung der Versuchsfehler setzen zu müssen. Durch Zusatz von Alkohol wird die Reaction verlangsamt, weil, nach der Annahme von Levy, die Dissociation des Wassers herabgesetzt wird. Die Constante C sinkt für $^1/_{10}$-normalen Alkoholzusatz auf 555. Einen gleichen Einflufs üben Salzzusätze aus, die auch nach Ansicht von Levy die Dissociation des Wassers ungünstig beeinflussen. So wird bei 10 Proc. NaCl-Zusatz die Constante 533 bei 5 Proc. 586. Natriumsulfat erhöht die Constante der Reactions-

geschwindigkeit dagegen überraschender Weise in 10 Proc. Lösung auf 844, in 5 Proc. auf 800. Levy erklärt dies Verhalten durch theilweise erfolgende Hydrolyse des Salzes zu NaOH und $NaHSO_4$. Zur Bestätigung seiner Hypothese führt er an, dafs Natriumacetat, das ebenfalls hydrolytisch gespalten ist, die Constante gleichfalls erhöht und zwar in 10proc. Lösung sogar auf 3897. Am stärksten ist die Beschleunigung durch den Zusatz von Basen. Dieselbe ist hier sogar so grofs, dafs bei starken Basen die Verfolgung des Reactionsverlaufs unmöglich wird. Nur schwache Basen können daher in Betracht gezogen werden, wie z. B. Harnstoff, der in 10proc. Lösung C erhöht auf 833, in 5proc. auf 749. *R.*

H. Trey. Experimentalbeitrag zur Birotation der Glycose[1]). — Die Birotation, oder — zweckmäfsiger gesagt — die Multirotation der Zuckerarten wird in verschiedener Weise erklärt, einmal durch eine molekulare Umwandlung der Zucker, dann durch einen allmählich fortschreitenden Hydrationsvorgang. Da letztere Theorie zwar jetzt die herrschende ist, aber noch nicht genügend sichergestellt schien, unternahm Trey eine Reihe neuer diesbezüglicher Versuche. Zunächst studirte er das Drehungsvermögen von Lösungen des Glycoseanhydrids in Alkoholen. Die Löslichkeit ist nur sehr gering, darum boten die Versuche erhebliche Schwierigkeiten. In absolutem Methylalkohol gelöst zeigte die Glycose eine anfängliche Rechtsdrehung von ca. 100°, die im Laufe der Zeit, sowie sogleich durch Kochen, sich bis auf den Endwerth 62 verminderte. In absolutem Aethylalkohol waren beide Werthe nur unerheblich gröfser, dagegen betrug der Endwerth einer wässerigen Lösung nur 50°, wodurch ein Einflufs des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen also sicher gestellt erscheint. Durch Zusatz von Wasser zu den alkoholischen Lösungen wird der Vorgang entsprechend der Wassermenge beschleunigt, der Rotationsrückgang wird gröfser und der Endwerth demgemäfs geringer. Dieselben Resultate ergaben sich auch, wenn das Anhydrid vorher durch Umkrystallisiren in Wasser in das Hydrat verwandelt wurde, welches lufttrocken einen Schmelzpunkt von 85° ergab. Bemerkenswerth ist jedoch, dafs die Enddrehung des Hydrates um etwa 5° gröfser war, als diejenige des Anhydrids. Die bereits beobachtete Verminderung der Anfangsdrehung durch Alkalien wie auch durch einige andere inactive Substanzen gab den Anlafs dazu, die Einwirkung einiger chemisch recht indifferenter Stoffe (Diphenylamin, Naphtalin, Phenol, Succinimid und Harn-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 193—218.

stoff) auf den Rückgang der Rotation zu studiren. Im Allgemeinen bewirken dieselben eine Verzögerung des Vorganges und haben eine geringe Erhöhung des Endwerthes zur Folge. Die gesammte Drehungsverminderung ist der in reinem Alkohol beobachteten aber nahe gleich. Die Säuren bewirken in der Lösung des Glycoseanhydrids wie in derjenigen des Hydrates eine Beschleunigung der Rotationsänderung, und zwar erfolgt dieselbe nach Mafsgabe der Reihenfolge der Säuren, die sich bei rein chemischen Vorgängen für die Stärke derselben ergeben hat. In Methylalkohol scheinen sowohl das Glycoseanhydrid wie auch das Hydrat durch Chlorwasserstoff eine vollständige Zersetzung zu erleiden, indem die specifische Drehung sich allmählich dem Werthe 0 nähert. Wenngleich das vorliegende Material noch manche Zweifel bezüglich der Natur des Vorganges ungelöst läfst, so glaubt Trey doch den Schlufs ziehen zu können, dafs der Rückgang des Drehungsvermögens nicht durch eine fortschreitende Hydratirung der Glycose, sondern durch eine allmähliche Modificationsänderung bedingt sein mufs, denn sonst könnten die Vorgänge nicht in alkoholischer und wässeriger Lösung, sowie bei Verwendung des Hydrates und des Anhydrides als Ausgangsmaterial so vollständig parallel verlaufen. Besonders ausschlaggebend scheint auch die Beobachtung von Trey, dafs beim Abdampfen der alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbade stets ein amorpher Rückstand blieb, der, in Wasser aufgelöst, sofort den constanten Endwerth des Drehungsvermögens ergab. Sonach scheint also nur die krystallinische Modification die Eigenschaft der Multirotation zu besitzen. *R.*

O. Schönrock. Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Lösungen des Chlorwasserstoffs [1]). — Perkin hatte gefunden, dafs die molekulare Drehung von in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff ungefähr doppelt so grofs war als die, welche sich aus Lösungen in Amyläther ergab. Auf Grund dieser Versuche äufserte Ostwald die Vermuthung, dafs der Zustand der elektrolytischen Dissociation, in welchem sich die in Wasser gelöste Salzsäure befindet, diese Abweichung bedinge. Schönrock [2]) war indessen bei einer eigens zu diesem Zwecke unternommenen Untersuchung zu dem Resultat gekommen, dafs ein Einflufs der elektrolytischen Dissociation auf die Erscheinungen der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene nicht bestehe. Er fand ferner, im Gegensatze zu Perkin, dafs Chlorwasserstoff in Amyläther ebenso stark dreht wie in Wasser. Dies

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 29—44. — [2]) JB. f. 1893, S. **66**.

Resultat wurde von Perkin[1]) in einer Nachprüfung seiner ursprünglichen Versuche bestritten. Schönrock hat nunmehr seine Messungen ebenfalls mit gröfstmöglicher Sorgfalt wiederholt und gefunden, dafs sowohl seine Resultate wie auch die von Perkin berechtigt sind, da sie sich auf verschiedene Concentrationsintervalle beziehen. Dafs die elektrolytische Dissociation ohne Einflufs auf die Drehung bleibt, konnte als bestätigt angesehen werden. Die Salzsäurelösungen stellte Schönrock durchweg frisch her durch Einleiten gut gereinigten und getrockneten HCl-Gases in das betreffende Lösungsmittel. Die Lösungen wurden vor und nach dem Versuche mit Natronlauge titrirt, der mittlere Werth des HCl-Gehaltes wurde zu den Rechnungen verwerthet. Die beim Versuche benutzten Glasröhren waren mit aufgekitteten Glasplatten verschlossen und wurden durch seitliche Ansatzrohre gefüllt, weil die sonst üblichen Messingfassungen von der Säure angegriffen wurden. Die folgenden Tabellen geben die molekularen Drehungsvermögen ς bei dem Gehalte ϱ g HCl in 100 g Lösung nach Versuchen von Schönrock und von Perkin wieder:

Lösungsmittel	Wasser	Amyläther		Amylalkohol		Aethylalkohol	
ϱ	ς	ϱ	ς	ϱ	ς	ϱ	ς
11,45	4,774	0,76	4,036	1,58	5,413	6,59	4,491
15,63	4,419	2,34	2,838	6,89	4,028	9,78	4,201
25,06	4,404	3,45	3,322	9,49	3,809	14,64	4,232
25,60	4,405	8,96	2,101	25,45	3,285	40,04	3,365
30,86	4.303	10,68	2,211	28,03	3,288		
36,50	4,215	12,82	2,265				
41,70	4,045	14,41	2,261				

Man erkennt deutlich, dafs hier allgemein die specifische Drehung mit zunehmender Concentration abnimmt. Ein specifischer Einflufs der elektrolytischen Dissociation im Wasser ist hingegen nicht zu erkennen. *R.*

W. H. Perkin. Magnetische Drehung einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe[2]). — Es wurden das elektromagnetische Drehungsvermögen der Polarisationsebene, sowie einige andere optische Constanten bestimmt für die folgenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe: Amylen, Hexylen, Octylen, Diamylen, Diallyl, Isopren, Dipropargyl. Auffallend war zunächst das geringe specifische Gewicht

[1]) JB. f. 1894, S. 181. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 255—264.

(0,6620 für Amylen bei 15°). Die Siedepunkte lagen nahe bei denen der entsprechenden Paraffine, trotz der grofsen Constitutionsverschiedenheit; so waren dieselben:

Amylen	36,0°	(Pentan	36,2°)
β-Hexylen . . .	68,2°	(Hexan	69,0°)
Octylen	122,7°	(Octan	125,5°)
Diamylen	155,0°	(Diamyl	159,5°)

Bezüglich der magnetischen Drehung dagegen war keine Uebereinstimmung mit den für die entsprechenden Paraffine gültigen Werthen zu beobachten, auch stieg dieselbe in der Reihe der um CH_2 sich unterscheidenden Glieder nicht in regelmäfsiger Weise an, was sich aus den grofsen Differenzen im Aufbau der Moleküle erklärt. Die Molekularrotationen der folgenden Stoffe sind durch eine einfache Beziehung verbunden:

		Differenz
Hexan, C_6H_{14}	6,466	
		0,827
β-Hexylen, C_6H_{12} . . .	7,473	
		0,947
Diallyl, C_6H_{10}	8,420	
		0,980
„ (C_6H_8)	(9,400)	
		1,035
Dipropargyl, C_6H_6 . . .	10,435	

Werden dieselben als Ordinaten, der Grad der Ungesättigtheit als Abscissen einer Curve aufgetragen, so stellt letztere sich nahezu als eine gerade Linie dar. Bemerkenswerth ist ferner, dafs die Molekularrotation des Dipropargyls wesentlich niedriger ist als diejenige des ihm isomeren Benzols (11,280). Diese interessante Thatsache soll in einer späteren Abhandlung ausführlich besprochen werden. *R.*

J. W. Rodger und W. Watson. Ueber die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Flüssigkeiten. I. Theil: Schwefelkohlenstoff und Wasser[1]). — Der Zweck der Untersuchung ist die möglichst genaue Bestimmung der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene in den beiden zumeist als Lösungsmittel und Vergleichssubstanz benutzten Flüssigkeiten, dem Schwefelkohlenstoff und dem Wasser, besonders auch in Hinsicht auf den Einflufs der Temperatur. Letztere wurde deshalb von 0° bis zu dem entsprechenden Siedepunkte variirt. Im Falle des Schwefelkohlenstoffs wurden drei verschiedene Präparate benutzt. Die folgende Tabelle giebt die mittleren Werthe des Siedepunktes, die Dichte bei 0° und Verdet's Constante bei 0°, die definirt werden kann als die Rotation in Minuten, welche eine

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 234—237.

Flüssigkeitssäule verursacht, wenn die Differenz der magnetischen Potentiale an den Enden eine C.-G.-S.-Einheit beträgt:

	Siedep.	D_0	Verdet's Constante
Schwefelkohlenstoff I.	46,25°	1,29271	0,04348
„ II.	46,26	1,29282	0,04347
„ III.	46,26	1,29283	0,04347

Die Abhängigkeit der Verdet'schen Constante von der Temperatur wird in befriedigender Weise ausgedrückt durch die Beziehungen:

$$\text{Verdet's Constante} = 0{,}04347\,(1 - 0{,}001696\,t)$$
$$\text{„} \quad \text{„} = 0{,}04347 - 0{,}0000737\,t.$$

Der entsprechende Ausdruck für das Wasser stellt nicht, wie der eben erwähnte, eine lineare Function der Temperatur dar, sondern lautet:

$$\text{Verdet's Constante} = 0{,}01311\,(1 - 0{,}0000305\,t - 0{,}00000305\,t^2)$$
$$\text{„} \quad \text{„} = 0{,}01311 - 0{,}0000004\,t - 0{,}0000004\,t^2.$$

Hier nimmt also die Veränderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur in höheren Temperaturen zu. Für den praktischen Gebrauch haben die Verfasser folgende Tabelle zusammengestellt für das Drehungsvermögen (Verdet's Constante) der beiden Substanzen und den Quotienten, welcher durch Division des letzteren durch die Dichte bei der betreffenden Temperatur erhalten wird:

	Wasser		Schwefelkohlenstoff	
	Constante	Quotient	Constante	Quotient
0	0,01311	0,01311	0,04347	0,03362
10	0,01310	0,01311	0,04273	0,03344
20	0,01309	0,01311	0,04200	0,03326
30	0,01306	0,01312	0,04126	0,03307
40	0,01303	0,01313	0,04053	0,03288
50	0,01299	0,01315		
60	0,01294	0,01316		
70	0,01289	0,01318		
80	0,01282	0,01319		
90	0,01275	0,01320		
100	0,01267	0,01322		

Der Quotient ist für Wasser nahezu constant, die geringe Zunahme in höheren Temperaturen ist annähernd linear; beim Schwefelkohlenstoff dagegen nimmt dieselbe mit steigender Temperatur ab und zwar in weit stärkerem Maſse. Die Molekular-

rotation, welche durch das Product des erwähnten Quotienten und des Molekulargewichtes dargestellt wird, ist also auch nicht von der Temperatur unabhängig und es steht zu vermuthen, dafs vielleicht Aenderungen des Polymerisationszustandes hier eine gewisse Rolle spielen. Aufser Wasser und Schwefelkohlenstoff wurden noch acht andere Flüssigkeiten in Untersuchung gezogen. In allen diesen Fällen war die Veränderlichkeit mit der Temperatur linear und der Quotient zeigte wie beim Schwefelkohlenstoff eine Abnahme in höheren Temperaturen. Es scheint also dem Wasser hier wie auch in Rücksicht auf manche andere physikalischen Eigenschaften eine Ausnahmestellung zuzukommen. *R.*

Luminescenz.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber Luminescenz[1]). — Unter Luminescenz verstehen Wiedemann und Schmidt die Leuchterscheinungen, die intensiver sind, als der Temperatur des betreffenden Körpers entspricht. Dieselben können ihren Grund haben entweder in physikalischen oder in chemischen Processen, die sich im leuchtenden Körper abspielen. Die Chemiluminescenz tritt besonders dann hervor, wenn wirkliche chemische Zersetzungen oder Umwandlungen des Körpers in eine allotrope Modification eintreten. Als Kriterien dieser Fälle führen Wiedemann und Schmidt in erster Linie folgende an, die zur Unterscheidung von der auf rein physikalischen Gründen beruhenden Luminescenz geeignet sind. 1. Ein sehr langes Nachleuchten nach der Erregung läfst auf Chemiluminescenz schliefsen, 2. ebenso liegt diese vor, wenn bei einer Reihe von Versuchen mit derselben Substanz die Intensität des ausgesandten Lichtes nach dem Aufhören der erregenden Strahlen zu einer bestimmten Zeit gleich, aber ihre Aenderung mit der Zeit von der Zeitdauer der Erregung und anderen Umständen abhängig ist. 3. Einen weiteren Anhalt für das Eintreten chemischer Umwandlungen bei der vorhergehenden Bestrahlung durch Kathodenstrahlen, Lichtstrahlen oder elektrische Funken bietet die Thermoluminescenz, d. h. die Lichtentwickelung eines Körpers beim Erhitzen weit unter der Glühtemperatur. Nicht immer freilich ist es möglich, die Thermoluminescenz zu beobachten, wenn sich auch beim Leuchten der ursprünglichen Substanz chemische Processe abgespielt haben.

[1]) Ann. Phys. [2] 54, 604—625; Zeitschr. physik. Chem. 18, 529—552.

So kann keine Thermoluminescenz eintreten, wenn die durch Bestrahlung umgewandelte Substanz sich sehr schnell in die ursprüngliche zurücklagert, oder wenn die bei der Bestrahlung neu entstandenen Producte sich überhaupt nicht zurückbilden, wie dies z. B. bei den Silbersalzen der Fall zu sein scheint. 4. Eine weitere Art der Chemiluminescenz ist die Lyoluminescenz, die mitunter beim Auflösen der vorher bestrahlten Substanzen eintritt. 5. In manchen Fällen wird die Annahme einer Chemiluminescenz noch dadurch gestützt, dafs an den bestrahlten Substanzen Farbänderungen eintreten. Dieselben gehen manchmal ohne Weiteres, manchmal erst beim Erwärmen unter Lichtentwickelung allmählich zurück. 6. Ferner macht eine Triboluminescenz der vorher bestrahlten Körper, d. h. ein Leuchten beim Reiben, Zerbrechen, chemische Umwandlungen wahrscheinlich. 7. Auch die Beziehung des erregenden zu dem erregten Lichte kann als Kennzeichen derselben benutzt werden. Auf Grund dieser Gesichtspunkte wurde das Vorhandensein von Chemiluminescenz in einer gröfseren Anzahl von Fällen nachgewiesen. Physikalische Luminescenz wird nirgends erwähnt. Die Körper — gröfstentheils Salze — wurden in einem zu diesem Zwecke besonders construirten Vacuumrohr der Einwirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt und dann zur Hervorbringung der Thermoluminescenz erhitzt. Ganz besonders luminescenzfähig erwiesen sich Gemische mehrerer Salze, besonders die isomorphen Mischungen und andere feste Lösungen. Untersucht wurden die Sulfide des Calciums, Strontiums, Baryums und Zinks, allein und in Verbindungen mit einander, sowie Gemische aus den Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten und Fluoriden des Calciums, Baryums, Strontiums und Zinks mit den entsprechenden Salzen der Schwermetalle, wie Mangan, Kupfer, Calcium, Nickel, Uran. Die letzteren haben auf die Farbe des Fluorescenzlichtes, selbst wenn sie nur spurenweise zugegen sind, einen bestimmenden Einflufs. Ganz besonders starke Luminescenz sowohl während der Einwirkung der Kathodenstrahlen, als auch beim nachherigen Erhitzen zeigen die Kalksalze in Verbindung mit Mangan. Auch die schon von Goldstein beobachtete Umwandlung der Alkalihaloidsalze durch Einwirkung der Kathodenstrahlen wurde untersucht. Das Natriumchlorid wird dabei dunkelbraun gefärbt, das Kaliumchlorid dunkelviolett, beim Erhitzen gehen beide durch einen blauen Farbenton in die gewöhnliche weifse Form zurück. Eine Thermoluminescenz konnte nicht beobachtet werden, wenn beim Erhitzen das braune NaCl sich in die blaue Modification verwandelte, wohl aber, wenn letztere weiter in die weifse über-

ging. Beim Auflösen sowohl des braunen wie des blauen NaCl erhielten Wiedemann und Schmidt deutliche Lyoluminescenzerscheinungen und die Lösung reagirte nachdem alkalisch. Hieraus ziehen sie den Schlufs, dafs die blaue und braune Form sogenannte Subchloride darstellen. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen NaCl werden an den Elektroden ähnliche Färbungen der Schmelze beobachtet. Die Eigenschaften des so gefärbten Salzes, das wohl auch als Subchlorid anzusprechen wäre, weichen zwar von denen des mittelst Kathodenstrahlen gefärbten wesentlich ab, doch glauben Wiedemann und Schmidt dies dadurch erklären zu können, dafs sie verschiedene Subchloridarten annehmen. Bedenklich für diese Subchloridtheorie scheint es, dafs in concentrirter Kochsalzlösung die alkalische Reaction beim Auflösen des braunen Subchlorides ausbleibt. *R.*

J. Burke. Ueber eine Hypothese von J. J. Thomson, betreffend die Luminescenz des Glases bei der Bestrahlung durch Kathodenlicht[1]. — Von Beccaria ist die Beobachtung mitgetheilt worden, dafs Lichterscheinungen auftreten, wenn luftleer gemachte Glasgefäfse zertrümmert werden. Er schreibt dies elektrischen Entladungen zu, die in Folge der Reibung der plötzlich einströmenden Luft an den Gefäfswänden ausgelöst werden, ähnlich den Lichterscheinungen in der Barometerleere, welche ja bekanntlich durch die Reibung zwischen Quecksilber und Glas verursacht wird. Thomson machte weiter darauf aufmerksam, dafs vielleicht ein Zusammenhang besteht zwischen der erwähnten Erscheinung und einer Hypothese von Crookes, wonach das Leuchten der Glaswände Crookes'scher Röhren zurückgeführt wird auf eine Stofswirkung der von der Kathode abgestofsenen Gasmoleküle. Burke wiederholte die Versuche zunächst in der Weise, dafs er unbrauchbar gewordene Glühlampen im Dunkeln mit einem Hammer zertrümmerte. Er beobachtete dabei einen weifsen Lichtschimmer, der um so intensiver erschien, je gröfser die Glühlampe war. Dann stellte er Versuche in der Weise an, dafs der Recipient einer Luftpumpe mittelst einer gröfseren Glasplatte verschlossen und diese nach Evacuirung zerschlagen wurde. Hier traten an Stelle des im ersten Falle beobachteten weifsen Nebels einzelne helle Funken auf, die um so heller waren, in je gröfsere Splitter die Glasplatte zerfiel. Es besteht also ein ganz unzweifelhafter Zusammenhang zwischen den Funken und den Glassplittern, freilich nicht mit der chemischen Natur der

[1] Phil. Mag. 39, 115—122.

letzteren, denn verschiedene Glassorten gaben genau dieselben Resultate. Dünne Eisen- und Stahlplatten dagegen verursachten keine Leuchterscheinungen, wenn sie an Stelle der Glasplatten benutzt wurden. Die Natur des Gases schien ohne Einfluſs auf das Phänomen zu sein, denn die Lichtentwickelung blieb genau die gleiche, wenn durch eine besondere Versuchsanordnung anstatt der Luft nach der Zertrümmerung der Glasscheibe reiner Sauerstoff oder Kohlensäure in das Vacuum einströmte. Das Einströmen eines Gases jedoch war unerläſsliche Bedingung, wie Versuche zeigten, bei denen eine Glasscheibe zwischen zwei evacuirten Gefäſsen zertrümmert wurde. Zur Erklärung der Erscheinungen waren drei Annahmen möglich: 1. der heftige Gegenstoſs der eindringenden Luftmoleküle oder 2. der Glassplitter hat die Glaswände bis zum Glühen erhitzt, oder 3. die Reibung hat elektrische Entladungen erzeugt. Gegen die erste und dritte Annahme spricht nun, daſs die Lichterscheinung gelblich war, wenn das Vacuumgefäſs oben mit einer thierischen Blase verschlossen wurde, und daſs die Luminescenz sich dann nur über den oberen Theil des Gefäſses ausbreitete. Die gelbe Farbe soll ihren Ursprung darin haben, daſs die Theilchen der Blase durch die Hitze verbrannt wurden. Nicht nur die Wände leuchteten übrigens beim Eindringen der Luft, sondern auch Glasgefäſse, die in den Raum hineingestellt waren. Eine engmaschige Scheidewand aus Drahtgaze hielt die Glassplitter zurück und schnitt damit die Ausbreitung der Luminescenz ab. Da sie dem eindringenden Gase freien Durchgang gestattete, wird also die erste Hypothese hierdurch schlagend widerlegt. Wurde auf die Blase ein einzelnes Glasstück gelegt, so entstand ein weiſser Lichtschein gerade an der Stelle, wo das Glas die Wand berührte, die Erscheinung hat also ihren Ursprung in der Collision der Glasstücke mit einander oder mit den Wänden. Die Crookes'sche Hypothese über das Leuchten der Vacuumröhren im Kathodenlicht dürfte also wohl dahin zu modificiren sein, daſs nicht Gasmoleküle, sondern feste Theilchen von der Kathode abgestoſsen werden und durch heftigen Gegenprall die Glaswände zum Leuchten bringen. *R.*

F. Hamburger. Ueber Farbwechsel verdünnter Lösungen von chromoxalsaurem Kali[1]). — Hamburger beobachtete, daſs verdünnte Lösungen von chromoxalsaurem Kali, $K_6Cr_2(C_2O_4)_6$, in cylindrischem Gefäſse bei Beleuchtung durch Tageslicht grün aus-

[1]) Ann. Phys. [2] 56, 173—174.

sahen, in der Mitte und an den Rändern jedoch purpurne Flecken zeigten. Dafs es sich nicht um Fluorescenz handelte, ging daraus hervor, dafs in Gefäfsen mit parallelen Wänden die Erscheinung ausblieb. Bei künstlicher Beleuchtung (Gaslicht oder elektrische Glühlampe) erschien die Lösung durch und durch roth. Das Absorptionsspectrum der Lösungen ist so gestaltet, dafs gelb, orange, sowie blau und violett ausgelöscht werden, also nur einerseits roth, andererseits indigo übrig blieben. Die aus diesen beiden resultirende Färbung wird wesentlich dadurch bedingt werden, in welchem Verhältnifs diese Lichtarten in dem auffallenden Lichte vertreten sind. Aufser bei Tageslicht tritt die grüne Farbe daher nur auf bei Beleuchtung mit dem Quecksilberlichtbogen, sowie mit der schwach leuchtenden blauen Flamme des Bunsenbrenners und mit elektrischem Bogenlicht. Sämmtliche andere Beleuchtungsarten lassen die Lösung roth erscheinen, selbst das an grünen Strahlen so reiche Auerlicht. In dickeren Schichten nimmt die röthliche Färbung übrigens zu, wodurch sich die eingangs erwähnte Erscheinung in cylindrischen Gefäfsen erklärt. *R.*

O. Knoblauch. Ueber die Fluorescenz der Lösungen [1]. — Das Fluorescenzvermögen einer Lösung — d. h. der Bruchtheil der Energie des absorbirten Lichtes, welcher von ihr in Energie des Fluorescenzlichtes umgewandelt wird — ist abhängig aufser von der gelösten Substanz selbst auch von der Concentration der Lösung und der Natur des Lösungsmittels. Da quantitative Messungen dieser Abhängigkeit noch so gut wie gänzlich fehlen, verfolgte Knoblauch dieselbe bei einer Reihe von Substanzen theils nur vergleichend, theils photometrisch. Die fluorescirenden Lösungen wurden zur Vereinfachung des Verfahrens stets in so tiefen Trögen beobachtet, dafs sie nicht bis zu den hintersten Schichten durch die auffallenden Strahlen zur Fluorescenz angeregt wurden. Dann werden nämlich sämmtliche der Fluorescenzerregung fähigen Lichtstrahlen von der Lösung auch absorbirt und zwar kann die Energie des absorbirten Lichtes für die Lösungen eines und desselben fluorescirenden Körpers in erster Annäherung als gleich grofs betrachtet werden, wenn nicht etwa mit Aenderung der Concentration oder des Lösungsmittels eine völlige Aenderung der Absorptionsfähigkeit der gelösten Substanz verbunden ist. Das Fluorescenzvermögen des gelösten Körpers ist also dann proportional der beobachteten Fluorescenzhelligkeit zu setzen. Zur Untersuchung herangezogen wurden folgende

[1] Ann. Phys. [2] 54, 193—220.

fluorescirende Stoffe: Magdalaroth, Eosinnatrium, Phenosafranin, Fluorescinlithium, Chrysolin, Chrysanilin, Curcumin, Aesculin, β-Phenylnaphtylamin, Phenanthren, Anthracen und Petroleum. Als Lösungsmittel dienten: Wasser, Glycerin, Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Aethyläther, Ricinusöl, Petroläther, Gelatine, Xylol, Toluol, Benzol. Das erste bei den Messungen gewonnene Resultat war, dafs zwischen der Intensität des Fluorescenzlichtes und derjenigen des erregenden Lichtes einfache Proportionalität besteht, selbst wenn die Intensität des letzteren im Verhältnifs 1:6400 verändert wird. Zur Erklärung des Einflusses der Lösungsmittel wurde von Knoblauch im theoretischen Theile der Arbeit die elektromagnetische Lichttheorie und bei den Lösungen fluorescirender Elektrolyte auch die Theorie der elektrolytischen Dissociation herangezogen und namentlich derjenige Einflufs zu bestimmen versucht, welchen die elektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels auf die Fluorescenzerscheinungen besitzen. Dabei ergab sich, dafs die elektrische Polarisirbarkeit desselben in mehrfacher Hinsicht von mafsgebender Bedeutung für die Fluorescenzhelligkeit der gelösten Substanz ist. Da aber nicht dieser Factor allein für die Stärke der Fluorescenz einer Lösung mafsgebend ist, so ändert sich dieselbe bei Uebergang von einem Lösungsmittel zum anderen zumeist nur wenig, und wo Aenderungen zu constatiren sind, bleibt die Reihenfolge der Lösungsmittel für die einzelnen untersuchten Substanzen durchaus keineswegs stets die gleiche. Die fluorescirenden Substanzen können in drei Gruppen eingetheilt werden: 1. solche, die im festen, dagegen nicht im gelösten Zustande fluoresciren; 2. solche, die nur im gelösten, nicht im festen Zustande fluoresciren; 3. solche, die in beiden Zuständen fluorescenzfähig sind. In die beiden ersten Gruppen gehören die meisten Elektrolyte, in die dritte hauptsächlich die Nichtelektrolyte. Bei den nur im dissociirten Zustande, also in Lösungen, fluorescirenden Elektrolyten ist die Fluorescenzhelligkeit der Lösungen naturgemäfs wesentlich durch den Dissociationsgrad bestimmt. Da die dissociirende Kraft des Lösungsmittels mit der Dielektricitätsconstante zunimmt, wirkt die dielektrische Polarisirbarkeit hier also in doppelter Weise auf die Fluorescenz ein. Auch die Kundt'sche Regel, der zu Folge sich das Absorptionsgebiet einer gelösten Substanz desto weiter nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebt, je gröfser das Brechungsvermögen des Lösungsmittels ist, konnte durch die Versuche vollkommen bestätigt werden. *R.*

E. Bandrowski. Leuchterscheinungen während der Krystallisation[1]. — Rose[2]) hat beobachtet, dafs die glasartige Modification der arsenigen Säure aus ihrer salzsauren Lösung sich unter starker Lichtentwickelung in ihrer porcellanartigen Form wieder abscheidet. Wird dagegen von vornherein die letztere in Lösung gebracht, so krystallisirt sie beim Erkalten ohne Lichtentwickelung aus. Rose vermuthet daher, dafs die Luminescenzerscheinung in einem engen Zusammenhange stehe mit dem Uebergange aus der glasartigen in die porcellanartige Modification. Bandrowski hat bei Wiederholung der Versuche gefunden, dafs die Angaben von Rose nicht der Wirklichkeit entsprechen. Das Leuchten bei der Krystallisation findet, wie er mittheilt, nicht nur statt, wenn ursprünglich glasartige arsenige Säure gelöst, sondern ebenso gut, wenn die porcellanartige Form verwendet wurde. Weiterhin stellte Bandrowski fest, dafs die Lichterscheinung nur eintritt bei Krystallisation aus saurer (salzsaurer, schwefelsaurer oder bromwasserstoffsaurer), niemals aber aus alkalischer oder ammoniakalischer Lösung. Ferner fand er im Gegensatz zu Rose's Angabe, dafs die einmal auskrystallisirte Säure keineswegs das Leuchtvermögen bei einer zweiten Wiederholung des Versuchs verliert. Die Intensität der Lichtentwickelung ergab sich als sehr stark abhängig von der Concentration der Salzsäure. Weder zu starke, noch zu schwache Lösungen der letzteren waren der Erscheinung günstig, vielmehr wurde ein Maximum der Wirkung erreicht aus Lösungen, die in 150 ccm 16,5 g HCl und 15 g As_2O_3 enthielten. Bandrowski glaubt, dafs in der Lösung sich zunächst Arsentrichlorid bildet: $As_2O_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 2\,AsCl_3$, dafs beim Erkalten die unlöslichere arsenige Säure ausfällt und damit eine Rückbildung des $AsCl_3$ verursacht. Diese Umsetzung soll die eigentliche Ursache der Luminescenz sein. Zur Stütze dieser Anschauungsweise führt er noch die Thatsache an, dafs aus sehr concentrirten Lösungen der arsenigen Säure in Chlorwasserstoff nicht As_2O_3, sondern thatsächlich $AsCl_3$ abgeschieden wird, und dafs umgekehrt aus mäfsig concentrirten Auflösungen von $AsCl_3$ zunächst As_2O_3 ausfällt und zwar auch hier unter starker Luminescenzerscheinung. Auch spricht dafür der Umstand, dafs die Lichtwirkung am stärksten auftrat, wenn die Salzsäureconcentration gerade der theoretisch zur Reaction erforderlichen Menge HCl entsprach.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 234—244. — [2]) Pogg. Ann. 35, 114; 52, 208.

Ein zweiter von Rose mitgetheilter Krystallisationsvorgang unter Luminescenzerscheinungen betrifft das Kaliumsulfat. Dieses allein leuchtet zwar nicht beim Ausfallen aus der warm gesättigten Lösung, wohl aber erhält man das Leuchten bei Hinzufügung von Natriumsulfat. Nach Rose soll ein geschmolzenes Gemisch von K_2SO_4 und Na_2SO_4 nicht krystallinisch, sondern amorph glasartig erstarren und nach seiner Auflösung in heifsem Wasser beim Erkalten unter Luminescenz Krystalle aus Na_2SO_4 neben K_2SO_4 bestehend absetzen. Werden die letzteren abermals aufgelöst, so findet die zweite Krystallisation nicht wieder unter Lichtentwickelung statt und Rose schliefst daraus, dafs ein ähnlicher Uebergang der amorphen Schmelze in eine andere krystallinische Modification vorliegt, wie er bei der arsenigen Säure angenommen hatte. Im Widerspruch hiermit steht freilich schon eine Bemerkung von Rose selbst, dafs es nämlich nicht nöthig ist, die beiden Salze vorher mit einander zu schmelzen, sondern dafs es zur Erzeugung der luminescirenden Krystallisation schon genügt, wenn sie neben einander in heifsem Wasser gelöst werden. Bandrowski theilt nun zunächst mit, dafs nach seiner Beobachtung die Schmelze von K_2SO_4 und Na_2SO_4 nicht amorph erstarrt, sondern ebenso gut krystallinisch, wie jedes der beiden Salze allein. Er löste das K_2SO_4 neben dem Na_2SO_4 in veränderlichem Mengenverhältnisse auf und fand, dafs die Lichtentwickelung beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung am stärksten hervortrat, wenn auf 2 Mol. K_2SO_4 1 Mol. Na_2SO_4 kam. In anders zusammengesetzten Lösungen ist die Luminescenz durchweg schwächer, die ausfallenden Krystalle haben aber stets die Zusammensetzung $2K_2SO_4$, Na_2SO_4. Die Intensität der Luminescenz ist hier nicht ganz so erheblich, wie beim Arsentrioxyd. Dort will Bandrowski sogar die Uhr beim Scheine der leuchtenden Krystallisation haben ablesen können. Die Lichtentwickelung soll in beiden Fällen in Gestalt einzelner Funken erfolgen, die von knisterndem Geräusche begleitet sind. *R.*

Photochemie. Photographie.

Ahriman. Die chemischen Wirkungen des Lichtes [1]). — Nach den Untersuchungen von Lea wird das gelöste Silber durch Licht in die unlösliche, gewöhnliche Modification verwandelt.

---

[1]) Phot. Arch. 36, 140—144.

Nach Ansicht des Verfassers besteht das lösliche Silber aus freien Atomen, das unlösliche dagegen aus Molekülen oder Molekülcomplexen. Wirkt das Licht auf Chlorsilber ein, so verwandelt sich das atomistische Silber des Chlorsilbers zunächst in molekulares. Das molekulare Silber ist in Folge seines molekularen Zustandes nicht so fest an Chlor gebunden. In ähnlicher Weise erklärt Verfasser die Einwirkung des Lichtes auf in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel, der durch Belichtung in unlöslichen Schwefel verwandelt wird. *Op.*

E. Klimenko. Ueber den Einflufs der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers[1]. — Die photochemische Zersetzung des Chlorwassers verläuft in der Weise, dafs Salzsäure und freier Sauerstoff gebildet werden nach der Gleichung $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$. Wittwer nahm an, dafs die Zersetzung proportional der auffallenden Lichtmenge sei und benutzte das Fortschreiten der Reaction zu photometrischen Zwecken. Bunsen und Roscoe beobachteten jedoch, dafs dem Chlorwasser zugesetzte Salzsäure die Reaction aufhält und schlossen daraus, dafs die bei der chemischen Zersetzung des Chlorwassers gebildeten Producte die Reaction beeinflussen, unregelmäfsig verlaufen lassen und daher zur Messung der aufgefallenen Lichtintensität unbrauchbar machen. Klimenko hat, um den Einflufs der Salzsäure und anderer Chlorverbindungen auf den vorliegenden Reactionsmechanismus zu studiren, zusammen mit Pekatoros[2]) und dann mit Rudnitzky[3]) eine Anzahl von Versuchen angestellt. Eine Reihe von Normallösungen verschiedener Chloride wurden mit gleichen Volumen desselben Chlorwassers in Glasröhren gefüllt, zugeschmolzen und genau gleich lange der Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Gleichzeitig mit diesen wurden auch nur mit Chlorwasser gefüllte Röhren exponirt, um die relative Geschwindigkeit der Zersetzung in diesen und den oben erwähnten vergleichen zu können. Nach Verlauf von zwei bis drei Tagen wurde eines der nur Chlorwasser enthaltenden Rohre aufgebrochen und auf seinen noch vorhandenen Chlorgehalt mit Jodkalium und Natriumhyposulfit titrirt. Nach einiger Zeit wurde ebenso das zweite, dritte u. s. w. untersucht, bis die Zersetzung des Chlorwassers in den Röhren ohne Zusatz an Chloriden beendet war. Dann wurden die Röhren mit Zusätzen gleichzeitig aufgebrochen und es ergaben sich im Mittel

---

[1]) Ber. 28, 2558—2564. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 21, I, 57. — [3]) Daselbst 26, I, 415.

aus einer gröfseren Zahl von Versuchsreihen folgende noch übrig gebliebene Gehalte an freiem Chlor. Die Lösungen mit normaler — oder nach der Verdünnung mit dem gleichen Volumen Chlorwasser nur noch halbnormaler — Salzsäure enthielten am Anfange 0,1660 g Chlor, am Ende der Belichtung noch 0,15127 g. Der Chlorgehalt war also nur sehr wenig vermindert worden. Bezeichnen wir den hier gefundenen Restbestand mit 1, so waren die bei Salzzusätzen noch übrig gebliebenen Chlormengen durchweg kleiner, wie folgende Uebersicht zeigt:

$HCl = 1$	$LiCl = 0{,}3079$	$MgCl_2 = 0{,}5801$	$CaCl_2 = 0{,}3901$
	$NaCl = 0{,}1732$	$ZnCl_2 = 0{,}2004$	$SrCl_2 = 0{,}3022$
	$KCl = 0{,}09$	$CdCl_2 = 0{,}0424$	$BaCl_2 = 0{,}2846.$

Die positiven Elemente sind in den Reihen des periodischen Systems angeordnet und ein dementsprechender Gang der Zahlen ist unverkennbar. Zur Erklärung dieses Einflusses der Chlorsalze, zunächst der Salzsäure, nimmt Klimenko an, dafs die Zersetzung des Chlorwassers sich in zwei Phasen abspielt, deren erste durch die Bildung eines Zwischenproductes, der unterchlorigen Säure, charakterisirt ist: $Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$. In der zweiten Phase findet dann die Umsetzung der unterchlorigen Säure zu Chlorsäure und Salzsäure statt: $3HClO = 2HCl + HClO_3$. In der That ist neben der entstandenen Salzsäure auch stets eine gewisse Menge von Chlorsäure analytisch nachweisbar. Ist nun von vornherein eine grofse Menge freier Salzsäure zugegen, so wirkt diese auf die sich bildende unterchlorige Säure sofort so ein, dafs dieselbe sich wieder in Wasser und Chlor zurückverwandelt: $HClO + HCl = H_2O + Cl_2$. Bei Anwesenheit von Chloriden der Metalle soll die Beeinflussung der Reaction in etwas anderer Weise zu Stande kommen. Auch hier sollen die beiden ersten Phasen wie oben den Gleichungen entsprechen:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO,$$
$$3HClO_3 = 2HCl + HClO_3.$$

Dann würde aber weiter entstehen das chlorsaure Salz des Metalles $HClO_3 + KCl = KClO_3 + HCl$ und die frei gewordene Salzsäure zersetzt die entstehende HClO, wie im Falle der von vornherein vorhandenen freien Salzsäure angenommen wurde. Die übrig bleibende Menge des freien Chlors hängt also augenscheinlich von der relativen Leichtigkeit ab, mit welcher sich das Chlorsalz zersetzt, diese ist bei vorhandenem Chlorlithium nach Mafsgabe der mitgetheilten Versuche gröfser als in Gegenwart von Chlornatrium und geringer in Gegenwart von letzterem als in Gegenwart von Chlormagnesium, d. h. die Menge des Chlors

nimmt mit der Zunahme des Atomgewichtes des beigemengten Metalles derselben Gruppe ab und wird beim Uebergang zur nächsten Gruppe der Metalle gröfser. *R.*

Georges Lemoine. Quantitative Untersuchungen über die chemische Einwirkung des Lichtes auf die gegenseitige Zersetzung der Oxalsäure und des Ferrichlorids[1]). — In diesem ausführlichen Bericht über zum Theil schon veröffentlichte Untersuchungen, die die Zersetzung von Oxalsäure und Eisenchlorid zum Gegenstand haben, kommt Verfasser zu folgenden Resultaten. Die Reduction ist eine exotherme Reaction, die sich nach der Gleichung vollzieht $C_2O_4H_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + 2\,CO_2$. Die Reduction kommt sofort nach der Belichtung zum Stillstand. Eine Vorbelichtung hat auf die Geschwindigkeit der Reaction während nachfolgender Belichtung keinen Einflufs. Bei Belichtung und Erwärmung auf 100° hat ein Ueberschufs von Wasser, Oxalsäure oder Eisenchlorid den gleichen Einflufs auf die Zersetzung. Die chemische Reaction ist proportional der Lichtintensität, trotzdem sie exotherm verläuft, weil sie langsam genug vor sich geht, so dafs die entwickelte Wärme sich gleichmäfsig in der Lösung vertheilt und so auf die Reaction nicht beschleunigend einwirkt. *Op.*

Georges Lemoine. Messung der Lichtintensität durch die erzeugte chemische Wirkung. Versuche mit Gemengen von Eisenchlorid und Oxalsäure[2]). — Die Zersetzung durch Lichtwirkung auf solche Gemenge kann als Mafs der Lichtstärke gelten; je gröfser diese ist, desto rascher geht die chemische Umwandlung vor sich; sie hört mit Abbrechen der Lichteinwirkung sofort auf. Durch die strahlende Energie des Aethers werden zwei Effecte hervorgerufen: die physikalische Absorption mit Temperaturerhöhung und eine chemische exotherme Umänderung; die Zersetzung geht nun dank dieser einleitenden, sich unaufhörlich wiederholenden Thätigkeit vor sich, correspondirend mit einem bestimmten Energieverbrauch („chemische Absorption"), annähernd proportional der Lichtintensität. Zur Eliminirung des Einflusses der physikalischen Absorption wird die Lichtintensität durch die Zersetzung der Gewichtseinheit des Reagens bestimmt. Für ein Theilchen l sind die Intensitäten M für die Gesammtheit der Ausstrahlungen und Zersetzungsdauer = eine Minute:

$$M = (n + n' + \ldots)\, M$$
$$Mi = (n a^i + n' a'^i + \ldots)\,.\, M.$$

[1]) Ann. chim. phys. [7] 6, 433—540. — [2]) Compt. rend. 120, 441—444.

Es ergiebt sich: $S = \sigma M \int_0^l i\,dl,$

wo S das Gewicht der in einer Minute zersetzten Substanz = Summe der Zersetzungen in jedem Theilchen dl, i = Intensität, σ eine Constante ist. Für natürliches (Tages-) Licht wurden mit Eisenchlorid $^1/_2$ normal (28 g im Liter) folgende Formeln gefunden, wobei A sich auf klaren Sommerhimmel, B sich auf dichte, trübe Winteratmosphäre bezieht:

$$(A)\quad i = 0{,}01\ (0{,}986)^l + 0{,}07\ (0{,}40)^l + 0{,}13\ (0{,}10)^l + 0{,}79\ (10^{-10})^l$$

$$(B)\quad i = 0{,}05\ (0{,}986)^l + 0{,}19\ (0{,}40)^l + 0{,}26\ (0{,}10)^l + 0{,}50\ (10^{-10})^l.$$

Die reducirten Brüche der Zersetzung M in einer Minute von ($FeCl_3 + C_2O_4H_2$ = 2 Liter) entsprechend 28 g Eisen pro Liter berechnen sich je nach Witterungscharakter für A von 0,18 bis 0,32, für B 0,01 bis 0,03. Bei Versuchen mit farbigem Licht schwankten die Zahlen bei:

gelb (Kaliumchromat) . . . von 0,001 bis 0,007
blau (blaue Gläser) . . . . „ 0,40 „ 0,50. *Z.*

Georges Lemoine. Verhältnifs zwischen Lichtintensität und hierdurch erzeugte chemische Umsetzung; Versuche mit Eisenchlorid und Oxalsäure [1]). — Zur experimentellen Feststellung dieser Beziehung wurde ein System zweier Polarisationsprismen benutzt: Foucault'sches Prisma und Nicol; die Zersetzungen werden successive durch chemischen Versuch gemessen. Die Bestimmung der durch die Lichtintensitätsänderungen bedingten Correction ergab z. B. während 75 Minuten bei der Intensität 1 für 5 ccm wirksame Mischung von ($C_2H_3.HO + Fe_2Cl_3$ = 4 Liter), Verbrauch an Kaliumpermanganat 2,2 ccm; während 136 Minuten bei der Intensität $^1/_4$: 1,0 ccm; demnach ist das Verhältnifs der chemischen Zersetzungen, auf eine Minute reducirt: (1,0 : 136) : (2,2 : 75) = 0,251. Gefäfse von 4 mm, jedes neun Minuten belichtet, erforderten für 10 ccm desselben Reagens 4,4, 4,95, 4,65 ccm Kaliumpermanganat zu verschiedenen Tageszeiten. Die Correction ist also unbedeutend. Als erste Annäherung ist die chemische Zersetzung der Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure proportional der Lichtintensität. Vergleichende Bestimmungen mit continuirlichem und intermittirendem Licht geben dasselbe Resultat. *Z.*

[1]) Compt. rend. 121, 817—819.

Gaston Henry Nievenglowski. Ein Beitrag zur Erforschung der photographischen Eigenschaften der Verbindungen von Molybdän, Wolfram und Chrom [1]). — Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, und dessen Lösungen werden bei Gegenwart von organischer Substanz grün. Behandelt man Gelatinepapier mit einer 5 proc. Lösung des käuflichen molybdänsauren Ammoniaks, welches ein heptamolybdansaures Salz von der Formel $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$ enthält, so nimmt das Papier beim Trocknen im Dunkeln einen leicht grünlichen Ton an, der von der beginnenden Reduction herrührt. Setzt man dann das Papier hinter einem Negativ dem Sonnenlichte aus, so erhält man ein schönes blaues Bild, das nach angestellten Analysen auf die Bildung eines Gemisches von MoO_3 und Mo_2O_3 zurückzuführen ist. Setzt man der Lösung von molybdänsaurem Ammon Salzsäure zu, bis der Niederschlag von MoO_3 sich in überschüssiger Säure wieder löst, so liefert ein mit dieser Lösung behandeltes Papier oder Baumwollenzeug, obwohl sie hiernach weniger lichtempfindlich sind, ein Bild von gleicher Farbe. Setzt man der alkalischen Lösung eines wolframsauren Salzes Salzsäure zu, so bildet sich ein anfangs weifser, bald gelb werdender Niederschlag von $H_2WO_4 + H_2O$, der sich im Ueberschufs der Säure wieder löst. Auch mit dieser Lösung behandelte Papiere werden, wenn auch weniger als in den Lösungen der Molybdänsäure, lichtempfindlich und liefern ein blaues Bild. Die blaue Farbe verschwindet jedoch im Dunkeln, indem das Reductionsproduct wieder Sauerstoff aufnimmt. Auch die angesäuerte Lösung von alkalischen wolframsauren Salzen macht die damit behandelten Papiere lichtempfindlich. Die Bilder sind schwach veilchenblau. Die Chromsalze liefern analoge Resultate. Ein Stück Gelatinepapier, welches man einige Minuten auf einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat schwimmen läfst, nimmt beim Trocknen im Dunkeln eine blafsgrüne Färbung an. Hinter einem Negativ dem Sonnenlichte exponirt, liefert es rasch ein blaues Bild und ist bei weitem lichtempfindlicher als die vorher erwähnten Papiere. — Dem Verfasser ist es noch nicht gelungen, die Bilder zu fixiren. *Op.*

R. S. Norris. Die Wirkung des Lichtes auf Bleibromid [2]). — Noch vor Veröffentlichung einer Arbeit von Wells über Schwärzung von Bromblei durch Lichtwirkung hat Verfasser diese Wirkung beobachtet und durch Experimente bestätigt, die eine

[1]) Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 24—28. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 189—191.

Analogie mit ähnlicher Farbenänderung bei den Silberhaloiden ergaben. Die Dunkelung tritt weit langsamer ein als bei Silbersalzen und nur auf der obersten Schicht der exponirten Substanz. Möglichst vollständige Dunkelung wurde erzielt, indem fein gepulvertes Bromid in möglichst dünner Schicht zwischen Glasplatten eingeprefst mehrere Tage dem Lichte ausgesetzt wurde. Die Auflösung der geschwärzten Masse in mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Wasser hinterliefs ca. 1 Proc. metallisches Blei. Da durch Analyse sich ein Verlust von 2 bis 4 Proc. an Brom zeigte, erscheint der Vorgang als einfache Trennung von Blei und Brom. Dem vollen Sonnenlicht während zweier Wochen ausgesetzt, resultirte hellere Färbung des Salzes, als bei kürzerer Exposition und völlige Löslichkeit in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser. Dabei wurde wahrscheinlich das metallische Blei bei weiterer Exposition oxydirt. Zur Ermittelung, ob reines Bleibromid im Lichte zersetzt wird, wurde etwas Bleinitrat puriss. de Haën umkrystallisirt, mit Salpetersäure stark angesäuert und Bleisuperoxyd elektrolytisch gefällt, dieses nach weiterer Reinigung durch vorsichtiges Erhitzen in das Oxyd übergeführt und mit einer Lösung von Bromwasserstoffsäure behandelt. Das Bleioxyd löste sich vollständig; der Ueberschufs an Säure wurde abgedunstet, der Rückstand mehrmals umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schwärzten sich rasch im Licht. Weitere Versuche erstreckten sich auf Exposition in Wasser: es vergingen Tage bis zur Einwirkung. Geschmolzenes Bromid schwärzt sich sehr rasch. Zwei Röhren mit etwas Bleibromid wurden mit trockenem Sauerstoff und Wasserstoff gefüllt, verschlossen und exponirt: gleich rasch trat in beiden Zersetzung ein. Alle diese Versuche deuten auf einfache Trennung von Brom und Blei hin. *Z.*

H. Rigollot. Wirkung der infrarothen Strahlen auf Schwefelsilber[1]). — Das für leuchtende und dunkle Strahlen empfindliche Schwefelsilber kann bekanntlich als elektrochemisches Actinometer dienen. Ein solches wurde gebildet aus zwei Platten Silberglanz in stark verdünnter Salzlösung; eine Platte war diesen Strahlen ausgesetzt. Successive wurde das Actinometer den Strahlen eines Prismenspectrums exponirt, dessen Länge von D bis $G = 55$ mm. Das Galvanometer giebt noch Ausschläge für die Wellenlänge 1,32 μ. Die elektromotorische Kraft des wirksamsten Theiles des infrarothen Spectrums ist 0,003 bis 0,004 Volt. Die belichtete Platte ist stets negativ in Beziehung zur anderen.

[1]) Compt. rend. 121, 164—166.

Zum Vergleich der thermoelektrischen Wirkungen mit den Lichteffecten wurde jede der beiden Platten in umgebogenem Glasrohr in sehr verdünnte Lösung von Silbernitrat oder Chlornatrium getaucht; der eine Arm der Röhre war von einer Glashülse umgeben; der ringförmige Zwischenraum mit heifsem Wasser gefüllt. Belichtung erfolgte durch eine Bengel-Lampe; das Licht erzeugte augenblicklich eine negative elektromotorische Kraft von ca. 0,002 Volt. Temperaturdifferenz zwischen den beiden Platten 6 bis 7°. Bei Verwendung von verdünnten Lösungen von Bromnatrium, Jodnatrium, Bromkalium, Jodkalium, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, essigsaurem Silber, ist die belichtete Platte stets negativ, während die erwärmte Platte nur in den Silbersalzlösungen negativ ist, positiv aber in den Lösungen der anderen versuchten Salze. *Z.*

E. Warburg. Notiz über die Wirkung der Glimmentladung auf Bleioxyd [1]. — Einleitend bemerkt Verfasser: Bleioxyd nimmt aus der Luft gröfsere Gasmengen auf und giebt an das partielle Vacuum von diesen Gasen langsam ab. Durch Glühen werden die Gase ausgetrieben; an der Luft geglüht und gleich darauf in ein gutes Vacuum gebracht, giebt die Substanz keine merkliche Gasmenge ab. — Als Versuch wurde frisch geglühtes, citronengelbes Bleioxyd mit Sauerstoff unter geringem Drucke zusammengebracht: an den leuchtenden Stellen der Glimmentladung nahm die Substanz chokoladenbraune Färbung an, im dunkeln Raume aber ihre Farbe nicht verändernd. Temperaturerhöhung beförderte die Umfärbung. Dafs die veränderte Substanz Bleisuperoxyd enthält, ergab sich aus Parallelversuchen mit einer Mischung von verdünnter Salzsäure, Jodkaliumlösung und Chlorzinkstärke und einerseits von dem unveränderten Bleioxyd, andererseits von der durch den Strom veränderten Substanz: erstere färbte sich schwach bläulich, letztere tief dunkelblau. Mit Wasserstoff resultirte intensive Schwärzung, erst später auch im dunkeln Raume. Mit Stickstoff wurde keine sichtbare Veränderung erzielt. Diese Reactionen können als durch Strahlung der Glimmentladung hervorgerufen angesehen werden, denn die Wirkung scheint von den leuchtenden Theilen der Glimmentladung auszugehen und sich auf die Oberfläche des Bleioxyds zu beschränken. Der Nachweis, dafs die Kathodenstrahlen für sich allein die Wirkung zu Stande bringen können, wird durch folgende Anordnung erbracht: In das, diesen Versuchen dienende Glasrohr ist eine durchbohrte

[1] Ann. Phys. 54, 727—730.

Aluminiumscheibe eingesetzt, durch welche die Kathodenstrahlen auf das am Boden des Rohres befindliche Bleioxyd fallen: Wo dieses von den Strahlen getroffen wurde, trat die Wirkung ein, sowohl bei Gegenwart von Wasserstoff als von Sauerstoff. Experimentell wurde der Nachweis geliefert, dafs diese Wirkungen von Strahlen sehr kleiner Wellenlänge abhängen. Zur Entscheidung, ob die Strahlen nicht auf das Gas, sondern auf das Bleioxyd wirken, wodurch dieses für Reaction mit Sauerstoff und Wasserstoff empfänglich würde, wurde versucht, die Glimmentladung in verdünntem Stickstoff auf die Substanz wirken zu lassen, darauf schnell Wasserstoff oder Sauerstoff einzuführen; es trat aber keine Wirkung ein. *Z.*

E. Wiedemann. Ueber chemische und Leuchtwirkungen der Kathodenstrahlen [1]). — Die Kathodenstrahlen üben auf zahlreiche Körper chemische Wirkungen aus; viele bringen sie zum Leuchten; die Leuchtprocesse gehören zu den Luminescenzerscheinungen. Die Lichtemission kann bedingt sein einmal dadurch, dafs die auffallende Energie der Lichtstrahlen oder der Kathodenstrahlen eine gewisse Schwingungsenergie in den Molekülen der Körper erregt, diese nach aufsen als Licht abgebend; oder sie ruft Umlagerungen in den Molekülen des ursprünglichen Körpers hervor, die Bildung anderer Körper veranlassend; Lichtentwickelung als Begleiterscheinung ergiebt Chemiluminescenz. Bei der Bildung neuer Körper ist die potentielle Distanzenergie der Atome der ursprünglichen Körper durch Belichtung vermehrt; Hemmungen verschiedener Stärke halten sie in ihrer neuen Lage fest. Thermoluminescenz tritt ein, wenn z. B. diese Hemmungen so stark sind, dafs sie erst durch äufsere Ursachen, wie Erwärmung, alterirt werden müssen. Es ergiebt sich die interessante Thatsache der Umwandlung strahlender Energie in chemische und chemischer Energie in strahlende. Schon sehr geringe Zusätze zu einer an sich nicht leuchtenden Substanz bewirken deren helles Leuchten. Zur Beurtheilung einer die Lichtemission bedingenden chemischen Umsetzung kann neben chemischen Reactionen auch die Art des Abklingens des erregten Lichtes herangezogen werden; ferner die Thermoluminescenz. Als Mittel zur Erregung und Umlagerung der Substanzen benutzte Verfasser vor allem die Kathodenstrahlen; man läfst sie ganz unabhängig entstehen, etwa durch Einführen eines elektrodenlosen Rohres zwischen die Endcondensatoren eines Lecher'schen Drahtsystems. (Verfasser giebt praktische An-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 155—159.

ordnung des Versuches.) Neben verschiedenen phosphorescirenden Körpern kamen an reinen Salzen zur Verwendung:

$CaSO_4$	mit kleinem	Zusatz	von		$MnSO_4$,
$ZnSO_4$	„	„	„	„	$MnSO_4$,
Calciumphosphat	„	„	„	„	Manganphosphat.

Die chemische, ionisirende Wirkung der Kathodenstrahlen ergiebt sich zur Evidenz aus genauen Untersuchungen des Verhaltens der verschiedensten Substanzen. *Z.*

E. Wiedemann. Ueber eine neue in Funken und elektrischen Entladungen enthaltene Art von Strahlen [„Entladungsstrahlen“ [1])]. — Im Anschlufs an seine Arbeit „Ueber chemische und Leuchtwirkungen der Kathodenstrahlen“ gelangt Verfasser zu der wichtigen Frage, ob der elektrische Funken durch das von ihm ausgesandte Licht wirkt, oder z. B. durch elektrische Schwingungen, oder kathodenstrahlenartige Bewegungen, die allgemein als Entladungsstrahlen zu bezeichnen wären. Durch Versuch wurde zunächst bewiesen, dafs die Funkenwirkung nur von ultraviolettem Licht und von Entladungsstrahlen herrührt. Nur ein Körper, der von ultraviolettem Licht nicht oder nur schwach erregt wird, wohl aber von den ihn direct treffenden Strahlen des Funkens, konnte zum Nachweis der Wirkung der Entladungsstrahlen dienen. Durch theilweises Bedecken der hierzu versuchten Substanzen mit Quarz- oder Flufsspathplatte, nach Erhitzen der Substanzen, und Funkengeben in einigen Centimetern Abstand, zeigte sich nach neuerlichem Erhitzen im Dunkeln an den bedeckt gewesenen Stellen vollkommene Dunkelheit, an den unbedeckten grofse Helligkeit bei folgenden Mischungen: $CaSO_4$ + (kleine Menge = x) $MnSO_4$, $CaCO_3$ + x $MnCO_3$, Na_2SO_4 + x $MnSO_4$, Phosphorit. Dies dient als Beweis, „dafs in dem Funken eine besondere Art von Strahlen enthalten ist, die den Flufsspath nicht zu durchsetzen vermögen“. Durch Versuch wurde ferner bewiesen, dafs auch die Entladung in verdünnten Gasen solche Entladungsstrahlen enthält. Man wird also die Entladungsstrahlen als den Kathodenstrahlen verwandt anzusehen haben. *Z.*

E. Goldstein. Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze [2]). — Als Kathode eines cylindrischen Entladungsgefäfses wurde eine an der Rückseite durch Glasschirm gedeckte ebene, zur Gefäfsaxe senkrechte Scheibe benutzt; auf das in geringer Entfernung auf die Gefäfswand gebrachte Salz wurden die Kathodenstrahlen geleitet und concentrirt. Unter der Wirkung

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **2**, 159—161. — [2]) Ann. Phys. **54**, 371—380.

der phosphorescenzerregenden Kathodenstrahlen färbte sich das zunächst angewandte Salz, Chlorlithium, unter Abschlufs der Luftfeuchtigkeit je nach Intensität und Dichte der Strahlen heliotrop bis dunkelviolett. Bei Erhitzen des dunkelvioletten Salzes resultirt braunrothe Färbung; heliotrop geht in fleischfarben über. Zutritt von Luftfeuchtigkeit hat Entfärbung zur Folge. Abgesehen von der ursprünglichen Körperfarbe sind drei Farbenreihen zu unterscheiden: 1. Phosphorescenzfarbe des Salzes (Nuance stets als solche in den ersten Augenblicken des Leuchtens gedacht). 2. Die Körperfarbe, die es in Folge der Bestrahlung durch das Kathodenlicht annimmt und auch nach der Bestrahlung zeigt („*Nachfarbe*“ des Salzes). 3. Die Körperfarbe, die das bestrahlt gewesene Salz nach mäfsiger Erhitzung zeigt. — Chlornatrium, in gröfsere Entfernung von der Kathode gebracht, erhielt sofort chamoisgelbe Färbung; dunkler bis braungelb, bei Annäherung an die Kathode bei condensirten Strahlen (die Färbung wirkt nur auf die Oberfläche der Salztheilchen allgemein). Durch weitere Condensation geht das Braungelb in Dunkelblau über. Durch Verringerung der Intensität der Kathodenstrahlen färben sich die blauen Körner wieder in braungelbe um. Unterbricht man aber die Bestrahlung, nach Gelbfärbung, und erwärmt, so erfolgt dieselbe Blaufärbung wie unter der condensirten Bestrahlung. Chlorkalium zeigt die schönste Nachfarbe, heliotrop bis Veilchenfarbe, bei Erhitzen wieder in rein Weifs übergehend, durch neue Bestrahlung rasch wieder die Nachfarbe annehmend. Versuche mit natürlich krystallisirtem Chlorkalium (Stafsfurter Sylvin) und mit Steinsalzplatten ergaben dasselbe Resultat. Weitere Versuche mit:

	ergaben Nachfarbe:	Phosphorescenzlicht:
Bromkalium	blau	grünlich blau
Jodkalium	hellgrün	intensiv hellgrün
Fluorkalium	—	grün
Kal. carbonic. puriss.	heliotrop bis dunkelblau	intensiv gelbgrün
Bromnatrium	rosa-lila	blauweifs
Bromlithium	dunkelgrau	vergifsmeinnichtblau
Jodlithium	braungelb bis olivgrau	—
Jodrubidium	gelblich	intensiv gelblich grün
Chlorcäsium, Chlorrubidium	zeigten keine Nachfarbe.	

In der Gruppe der alkalischen Erden wurde noch keine Nachfarbe gefunden. Das Phosphorescenzlicht von Chlorbaryum ist himmelblau, von Chlorstrontium ein prachtvoll gesättigtes Blau, von Bromstrontium intensiv hellblau. Dauer der Nachfarben: Die

braungelbe Färbung von Chlornatrium kann sich an freier Luft stundenlang erhalten, die Färbung des Chlorkaliums mehr als einen Tag, während Zutritt von Wasser sofortige Entfärbung bewirkt. Proben von Chlorlithium im Vacuum zeigen noch nach zwei Monaten dieselbe dunkelviolette Färbung, bezw. braunrothe nach Erhitzung. Die blaue Nachfarbe von Bromkalium ermattet schon nach Minuten, und ist nach 24 Stunden ganz verschwunden. Eine positive Erklärung dieser Vorgänge vermag Verfasser vorerst noch nicht zu geben. Es bleibt vorläufig unentschieden, ob die beschriebenen farbigen Substanzen chemische oder nur physikalische Modificationen der eingebrachten Salze darstellen. *Z.*

E. Goldstein. Ueber die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen einiger Salze[1]. — Die in früherer Mittheilung[2] des Verfassers besprochene Entladungsröhre erhielt veränderte Gestalt zur Verhütung der Anlagerung von Salzpartikelchen an die Kathode. — Mit fortschreitender Gasverdünnung tritt das Kathodenlicht nach der Mitte der Kathodenscheibe zurück; dies macht Concentration durch Magnet entbehrlich. Die Farbenveränderungen der belichteten Salze erwiesen sich nicht als in der ganzen Masse gleichzeitig erfolgt; Versuche mit zum Theil vor äufserer Belichtung geschützten Salzen bestätigten den Einflufs einer von aufsen kommenden Strahlung. Eine mit gelbem Chlornatriumpulver gefüllte Glasröhre, in undurchsichtige Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zur Hälfte eingesenkt, zeigte nach Belichten Umfärbung nur im herausragenden Theile; bei Anwendung nur farblosen Schwefelkohlenstoffs statt Jodlösung erfolgte Umfärbung im Tageslicht auch im eingetauchten Theile. Die gefärbten Modificationen von KCl, KBr, JK sind stark lichtempfindlich; es wurden versuchsweise thatsächlich photographische Bilder erzielt. Krystallisirtes, braungelbes Chlornatrium wird bei Belichtung allmählich grau, Monate lang unverändert bleibend; hellem Licht ausgesetzt wird es nach Wochen weifs; eine schwarz umhüllte Zone blieb grau. Bei völligem Lichtabschlufs erlitt gefärbtes NaCl innerhalb fünfeinhalb Monaten keine merkliche Veränderung; dagegen KCl nach circa fünf Wochen wieder weifs, BrK nach fünf Tagen, JK in noch kürzerer Zeit. Das Licht beschleunigt also einen Procefs, der sich auch ohne Licht anscheinend von selbst abspielt. Erhöhte Temperatur wirkt ebenfalls beschleunigend. Alle durch Wärmezufuhr modificirten Färbungen von BrK, KCl und JK sind durch Abkühlung nicht wieder herzustellen; das gelbe Chlornatriumpulver

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1895, S. 1017—1024. — [2]) Ann. Phys. **54**, 371—380.

wird aber schon im Wasserbade leicht röthlich, beim Erhitzen in der Bunsenflamme rein roth; diese Farbe verschwindet durch Eintauchen in kaltes Wasser; neue Erhitzung erzeugt wieder diese rothe Färbung; bei gesteigerter Erhitzung resultirt blau. *Z.*

George F. Joubert. Die Fortschritte der Photographie und der photomechanischen Druckverfahren [1]). — Verfasser giebt eine Uebersicht über die Fortschritte der Photographie während des Jahres 1894 und bespricht speciell die Untersuchungen und Vorschläge bezüglich der Herstellung von Platten und sensiblen Emulsionen, sowie Entwicklern, Fixirung, Verstärkung von Negativen, Abschwächungsbäder für Positive auf Papier, lichtempfindliche Papiere, Tonen und Positive auf Geweben. *Op.*

Alb. Glock u. Cie. Ein neues Kohleverfahren „Charbon Velours" [2]). — Verfasser beschreiben ein Verfahren von Victor Artigue, das alle Feinheiten des bisherigen Kohledruckes in höchster Vollkommenheit bietet und dabei in der Ausführung unglaublich leicht und einfach ist. Das zur Verwendung kommende Pigmentpapier ist ein kräftiges Rohpapier, das auf einer Seite eine ziemlich dichte Schicht eines matten, sammetartig aussehenden Farbstoffes trägt. Das Sensibilisiren geschieht durch Bestreichen der Rückseite mit einer wässerigen 5 proc. Lösung von Kaliumbichromat und Trocknenlassen. Das Copiren geschieht wie üblich im Copirrahmen mit Hülfe eines Photometers. Das copirte, noch unsichtbare Bild wird zum Vorschein gebracht durch Begiefsen der Pigmentschicht mit einer Mischung von lauwarmem Wasser und feinstem Holzsägemehl. Das Copiren mufs in einem recht hellen Raume und sobald als möglich nach dem Entwickeln vorgenommen werden, da das Bild selbst im Dunkeln weiter copirt. *Op.*

M. Andersen. Ein neuer Diazotypprocefs [3]). — Dieses von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation patentirte Verfahren beruht auf der Beobachtung, dafs die Diazoverbindungen in Gegenwart von Wasser bei Lichteinwirkung unter Stickstoffabscheidung und Phenolbildung mehr oder weniger rasch sich zersetzen. Bei der Behandlung mit unzersetzten Diazoverbindungen entstehen farbige Azoverbindungen. Als besonders lichtempfindlich erwiesen sich Tetrazoverbindungen aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben. Die Diazoverbindungen der beiden Naphtylamine erwiesen sich als besonders geeignet, indem die hiermit sensibilisirten Papiere nur eine Expositionszeit von zwei bis drei Minuten

---

[1]) Monit. scientif. [4] 9, 813—822. — [2]) Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 37—42. — [3]) Phot. Arch. 36, 225—228.

in der Sonne und acht bis zwölf Minuten im zerstreuten Tageslicht erfordern. Die Entwickelung vollzieht sich durch Baden in einer 10- bis 20 proc. Lösung von doppelt geschmolzenem Natriumacetat. β-Naphtylamin giebt braunrothe, die α-Verbindung graubraune Bilder. *Op.*

M. Ch. Féry. Ueber Raster für Photogravure[1]. — Die Entfernung des Rasters von der empfindlichen Schicht, ca. 0,2 bis 0,5 mm, ist abhängig von der Gröfse der Linien, der Brennweite des Objectivs und dem Blendendurchmesser. Die versuchte Erklärung der Rasterwirkung durch Beugung des Lichtes trifft hier nicht zu, wie Versuche zeigen, vielmehr genügt hierzu die Anwendung der elementaren Schattentheorie. Jede schwarze Linie des Netzes wirft einen Schattenkegel hinter sich und jeder Zwischenraum einen Lichtkegel derselben Ausdehnung, getrennt durch einen Halbschatten, dessen Werth vom Durchmesser und der Entfernung der Blende abhängt. Bringt man ein Mattglas mit dem Raster in Berührung, erkennt man sehr scharfe Wiedergabe der Maschen, die Halbschatten sind unmerklich. Mit zunehmender Entfernung erscheint die Trennlinie von Hell und Dunkel weniger scharf; der Halbschatten ist auf beiden Seiten beeinträchtigt; bei sehr grofsem Abstande hat man sehr grobmaschiges Bild, die Halbschatten legen sich zu zwei über einander. — Die lebhaft beleuchteten Bromsilbertheilchen werden für die benachbarten Moleküle zu wirklichen Lichtquellen. Diese Erscheinung der Irradiation verbunden mit den Aenderungen der Lichtintensität des Halbschattens erklärt die Wirkungen des Eingriffs des Lichtes auf die durch die Schatten der schwarzen Linien geschützten Theile. Verfasser fand, dafs die Gröfse des Halbschattens gleich der Hälfte der des Totalschattens und folglich des Lichtes sein mufs, um das beste Endresultat zu geben; er findet durch Rechnung für ein Objectiv mit Abblendung $\frac{f}{10}$ die Entfernung $e = 0,3$ mm für ein Netz von 50 Linien pro Centimeter. *Z.*

August u. Louis Lumière. Ueber den Orthochromatismus[2]. — Verfasser haben eine grofse Anzahl von Farbstoffen auf ihr Sensibilisationsvermögen untersucht und gefunden, dafs die nicht übereinstimmenden Angaben in älteren Untersuchungen durch verschiedene Umstände veranlafst sind. Die Farbstoffe des Handels sind oft verunreinigt. Ferner wird Brom- und Jodsilber, die öfters

[1]) Compt. rend. 120, 720—723. — [2]) Phot. Arch. 36, 355—358.

zusammen in den Platten enthalten sind, ganz verschieden von den einzelnen Farbstoffen sensibilisirt. Weiter ist in den Platten Bromkalium in verschiedenen Mengen vorhanden. Der sensibilisirende Einfluſs einer gefärbten Silberverbindung fällt weniger mit dem Absorptionsstreifen des reinen Farbstoffes als mit dem der Silberverbindung des Farbstoffes zusammen. Der Farbstoff setzt wie eine gefärbte Scheibe die Allgemeinempfindlichkeit der Schicht herab, so daſs die Silberverbindung des Farbstoffs nicht genau für die Farbe empfindlich macht, welche sie absorbirt. Wendet man daher Farbstoffe an, die bereits in sehr geringen Mengen sensibilisiren, so tritt die allgemeine Lichtschwächung nicht stark hervor. — Wenn es auch nicht gelang, zwischen der Constitution und Sensibilisationsvermögen Beziehungen aufzufinden, so scheinen die Farbstoffe doch meist der Triphenylmethanreihe anzugehören. Will man eine Platte für eine gewisse Farbe empfindlich machen, so ist derjenige Farbstoff anzuwenden, dessen Silberverbindung in dem entsprechenden Theile des Spectrums Absorptionsstreifen zeigt und der bereits in geringen Mengen sensibilisirend wirkt. Man kann so Platten erhalten, die für alle Theile des Spectrums empfindlich sind und damit Bilder in natürlichen Farben erzeugen. Da ein Farbstoff fehlt, der die Silberhaloide für Grünblau sensibilisirt, so schiebt Verfasser eine passend gewählte grüne Scheibe in den Brennpunkt der Lichtstrahlen ein. *Op.*

O. Wiener. Farbenphotographie durch Körperfarben und mechanische Farbenanpassung in der Natur[1]). — Wiener stellte sich in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, die Ursache der Farbenwiedergabe bei den alten Verfahren der Farbenphotographie zu ermitteln, wie sie in ihren Hauptarten durch die Methoden von Seebeck, Becquerel u. Poitevin vertreten sind. Die Hypothese von Schultz-Sellack, der die Entstehung der Farben durch eine mechanische Zertheilung der Schicht erklären wollte, konnte Wiener zunächst als unzutreffend erweisen. Ein Mittel zur Unterscheidung von Interferenz- und Körperfarben, welche an Stoffen von hohem Brechungsvermögen erscheinen, gab ein rechtwinkliges Prisma von gleichfalls hohem Brechungsvermögen an die Hand, durch welches die zu untersuchenden Farben betrachtet wurden. Die dabei eintretenden Veränderungen derselben lieſsen erkennen, daſs die Farben des Becquerel'schen Bildes auf spiegelnder Silberunterlage im Wesentlichen durch Interferenz zu Stande kommen. Zenker hatte also hier die Ursache der Farben-

[1]) Ann. Phys. [2] 55, 225—279.

wiedergebung richtig in der Bildung stehender Lichtwellen erkannt. Bei den Bildern von Seebeck und Poitevin tritt aber bei Betrachtung durch das Prisma keine Farbenänderung ein, so dafs dieselben als aus Oberflächenfarben bestehend angenommen werden müssen und die Zenker'sche Erklärung auf sie demnach keine Anwendung findet. Zu demselben Schlusse führte übrigens auch die Thatsache, dafs diese Bilder die gleichen Farben im auffallenden wie im reflectirten Lichte zeigen. Es liefs sich ferner nachweisen, dafs auch bei den Becquerel'schen Bildern in geringem Grade Körperfarben mitwirken. Das Verständnifs für die Entstehung der Körperfarben ist bei dem Seebeck'schen Verfahren von Carey Lea, bei dem Poitevin'schen von Krone angebahnt worden durch den Nachweis, dafs die in der Platte vorhandenen Stoffe fähig sind, farbige Verbindungen zu liefern, unter deren Farben fast alle Spectralfarben, wenn auch nicht mit deren genau zutreffendem Farbenton vertreten sind. Die noch fehlende Erklärung, warum die entstehenden Farbstoffe mit der jeweiligen Farbe der Beleuchtung übereinstimmen, wurde von Wiener darin gefunden, dafs von allen entstehungsfähigen Farbstoffen nur der mit der Beleuchtungsfarbe gleichfarbige auf die Dauer bestehen kann, weil er dieselbe am besten zurückwirft, also am wenigsten absorbirt, und daher am wenigsten verändert werden kann; die andersfarbigen dagegen können die Beleuchtungsfarbe absorbiren und darum weiter zersetzt werden. Diese Erklärung wurde dadurch geprüft, dafs auf ein Spectrumbild ein rechtwinklig kreuzendes Spectrum entworfen wurde. Dabei vermochte in der That eine richtig abbildbare Beleuchtungsfarbe alle anderen entstandenen Farbstoffe zu zersetzen, der gleichfarbige blieb allein erhalten. Es ist also demnach grundsätzlich möglich, dafs farbige Beleuchtung in geeigneten Stoffen gleichfarbige Körperfarben erzeugt. Solche Substanzen bezeichnet Wiener als farbenempfänglich. Diese Möglichkeit und die Erkenntnifs ihrer Ursache bilden die Grundlage einer neuen Farbenphotographie, die man als „Körperfarbenphotographie“ bezeichnen kann. Die Hoffnung scheint berechtigt, dafs auf dieser Grundlage neue Verfahren gefunden werden, welche die alten Körperfarbenverfahren an Genauigkeit der Farbenwiedergabe und Fixirbarkeit der Bilder übertreffen. Die Farbenwiedergabe kann als „Farbenanpassung“ bezeichnet werden, denn sie entsteht durch Auslese der Farbstoffe, welche der Beleuchtungsfarbe am besten zu widerstehen vermögen, nämlich der gleichfarbigen. Dieser Umstand legt die Frage nahe, ob die in der Natur beobachtete Farbenanpassung auf gleichem

Wege entstehen kann, d. h. durch einen Vorgang „mechanischer“ Anpassung im Gegensatz zu der „biologischen“ Anpassung, welche nach Darwin durch natürliche Auslese der Einzelwesen entsteht. Ein solcher Fall liegt z. B. vor bei Raupen und ihren Puppen und ist von Poulton untersucht worden. Wenngleich die Resultate desselben das Hinzutreten verwickelter physiologischer Vorgänge erweisen, machen sie doch die Annahme wahrscheinlich, dafs der Farbstoff dieser Thiere innerhalb der empfindlichen Stadien der Entwickelung in einem gewissen Mafse die Eigenschaft des farbenempfänglichen Stoffes besitzt. In diesem Falle würde die Erscheinung zu einer allgemeinen Erscheinungsgruppe mechanischer Anpassung gehören, die von Wilhelm Roux entdeckt und unter der Bezeichnung „functionelle Anpassung“ zusammengefafst wurde. *R.*

R. Ed. Liesegang und O. Wiener. Beiträge zur Theorie der Heliochromie [1]). — O. Wiener hat die Frage, ob bei den Heliographien Körper- oder Scheinfarben entstehen, durch Auflegen eines Prismas zu lösen gesucht, unter dem sich Scheinfarben verschieben, während Körperfarben sich gleich bleiben. Bei den Lippmann'schen Platten, sowie bei denen von Becquerel, der Silberplatten durch Elektrolyse mit einer dünnen Schicht von Chlorsilber überzieht, trat eine Verschiebung der Farben ein, während bei den nach Seebeck und Poitevin auf Papier erzeugten Platten eine Veränderung nicht eintrat. Nach Wiener sind in den Becquerelplatten die Scheinfarben durch stehende Lichtwellen im Innern der Chlorsilberschicht entstanden. Nach Liesegang bilden sich die stehenden Wellen durch Reflexion an der dahinter liegenden Silberfläche. Da die Schwärzung in ein compactes Chlorsilbertheilchen selbst bei andauernd langer Belichtung nur wenig eindringt, sind nach Liesegang Körperfarben vorhanden und ist die Veränderung unter dem Prisma durch Interferenzerscheinungen veranlafst, die durch das auf der Oberfläche vom Licht veränderte dünne Häutchen hervorgerufen wird. Wiener ist dagegen der Ansicht, dafs dieses Häutchen vollkommen durchsichtig, von grauvioletter Farbe ist und noch viel weifses Licht durchläfst. Der Liesegang'schen Annahme widerspricht auch die Thatsache, dafs die Dicke der Chlorsilberschicht auf die Ausbildung der Farben einen wesentlichen Einflufs ausübt, indem die Farben bei einer Dicke der Schicht von etwa drei Wellenlängen des Natriumlichtes am deutlichsten hervortreten. Bei zu

---

[1]) Phot. Arch. 36, 315—320.

dicker Schicht wird die Absorption des Lichtes so stark, dafs die Energie, die zur chemischen Fixirung der stehenden Welle nöthig ist, durch die Interferenz des reflectirten mit dem einfallenden Lichte nicht erzeugt werden kann. Nach der Theorie müssen die Intensitäten der interferirenden Strahlen in der Nähe der reflectirenden Fläche sich am meisten gleichkommen und die stehenden Wellen am deutlichsten auftreten. Der Versuch zeigt dies auch, indem die Interferenzfarben in der Chlorsilberschicht entstehen, die dem Spiegel am nächsten liegt. So hat das abgehobene Häutchen auf der Oberfläche fast keine Farben, wohl aber auf der Rückseite. Nach Wiener erfolgt die chemische Fixirung der Welle dadurch, dafs sich das Chlor von den den Wellenbäuchen naheliegenden Stellen nach den Knotenpunkten verschiebt. *Op.*

J. Joly. Verbesserung in der Photographie in Farben [1]). — Man exponirt eine für die rothen Strahlen empfindliche Schicht unter einem Gitter, das Linien trägt, die in durchsichtigen Farben gezogen sind. Die Farben der Linien sind Chrysoidinorange, das nur die rothen Strahlen hindurchläfst, Aethylgrün mit Chrysoidinorange für die grünen Strahlen und lösliches Blau für die blauen Strahlen. Das Gitter enthält etwa 200 Linien oder mehr auf den Zoll, und die Farben folgen sich in der natürlichen Reihenfolge. Man entwickelt das Negativ, copirt es und betrachtet das Positiv durch ein Gitter, welches Linien in gleichem Abstande in den Grundfarben Roth, Grün und Blauviolett trägt, wobei man das Bild in den natürlichen Farben erblickt. *Op.*

August u. Louis Lumière. Ueber Photographie in natürlichen Farben auf indirectem Wege [2]). — Verfasser behandeln einige für die Praxis schwierige Punkte des Verfahrens von Cros und Ducos du Hauron, die Auswahl der Farbstoffe, unter Benutzung von Lichtschirmen in Orange, Grün und Roth, und entsprechender Präparation der Platten; ferner die Wahl und Combinirung der Monochrome, erzielt durch ein Chromschleimverfahren, ohne Uebertragung. Der kalt lösliche, ca. 10proc. Chromatleim wird befähigt, Bilder in Halbtönen zu erzeugen, nur durch Vermischen mit unlöslichen Substanzen, z. B. 5 bis 10 Proc. Bromsilberemulsion. Man erzeugt nach einander auf derselben Platte drei einfarbige Bilder in Roth, Gelb und Blau; die so entstandenen drei correspondirenden Negative werden durch zwischengeführte undurchdringliche Schichten, z. B. Collodium, isolirt. Durch mehr

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 14161; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1088. — [2]) Compt. rend. 120, 875—876.

oder weniger starke Färbung oder durch einfache Entfärbung mit Wasser läfst sich die relative Intensität der Monochrome variiren, wie auch die Wirkung der drei Schichten durch eine vierte, fünfte und mehr entsprechend modificiren. *Z.*

Ernst Cohen. Der vermeintliche Einflufs der Gelatine auf die doppelte Zersetzung der Salze [1]). — Gaedicke [2]) hat behauptet, dafs in einer Mischung von gelatinirter Silbernitrat- und Kaliumbromidlösung bei 37° neben freiem, colloidalem Silber freies Silbernitrat und freies Bromkalium vorhanden sei. Zu dieser Ansicht ist er auf Grund folgenden Versuches gelangt: Gofs er über eine solche erstarrte Mischung, die einen kleinen Ueberschufs von Bromkalium enthielt, Wasser, so trübte sich das Wasser allmählich und gab einen ziemlich bedeutenden Schlamm von Bromsilber. Da das colloidale Bromsilber nicht aus der Gelatine in Wasser diffundirt sein konnte, so bleibt nur die Annahme, dafs freies Silbernitrat und Bromkalium, die in der Gelatine noch vorhanden waren, in Wasser diffundirt und sich darin umgesetzt haben. Cohen wiederholt den Versuch, kann aber selbst nach 16 Stunden im überstehenden Wasser nur Kaliumnitrat und Bromkalium, aber kein Bromsilber nachweisen. Verfasser gelingt es in einwandsfreier Weise, den Nachweis zu führen, dafs Silbernitrat und Bromkalium sich in der Gelatine vollkommen umsetzen, und zwar mit Hülfe der Leitfähigkeit: Wirken die gelösten Salze chemisch nicht auf einander ein, so wird beim Zusammengiefsen von z. B. einer $^1/_{32}$-norm. Silbernitratlösung mit einer $^1/_{32}$-norm. Kaliumbromidlösung die Mischung die Summe der beiden Leitfähigkeiten der Einzellösungen von der halben Concentration zeigen. Reagiren die beiden Salze mit einander, so wird in Folge der eingetretenen Reaction die Leitfähigkeit gleich der Leitfähigkeit von $^1/_{64}$ KNO_3 sein. Da letzteres wirklich eintritt, so ist dadurch bewiesen, dafs sich die Salze in der gelatinirten Lösung bei 37° vollkommen umsetzen. *Op.*

H. Bothamley. Ueber die lichtempfindlich machende Wirkung von Farbstoffen auf Bromsilbergelatineplatten [3]). — Von den vielen seit H. W. Vogel's Entdeckung (1873) untersuchten Farben zeigen sich nur wenige, wie Cyanin, Eosingruppe etc., in Verwendung bei Bromsilbergelatineplatten für die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums empfindlich. Festgestellt sind schon früher folgende Hauptpunkte: 1. Alle empfindlich machenden Farbstoffe werden

---

[1]) Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 103—107. — [2]) Photogr. Mitth. 1894. — [3]) Chem. News 72, 187—188.

in Berührung mit Papier, Geweben etc. leicht vom Licht beeinflufst. 2. Damit eine Farbe ihre empfindlich machende Kraft äufsere, ist die Fähigkeit, mit Bromsilber in innige Verbindung zu treten, Erfordernifs; sie mufs 3. kräftigen Absorptionsstreifen zeigen für die Strahlen, für welche sie empfindlich zu machen ist. Des Verfassers Beobachtungen über das Verblassen der verschiedenen Sensibilisatoren, mit Gelatine allein dem Lichte ausgesetzt, stehen im Gegensatz zu Dr. E. Vogel's Ansicht; Verfasser kommt zu dem Schlufs, dafs, obgleich alle empfindlich machenden Farbstoffe leicht vom Licht beeinflufst werden, der Grad der sensibilisatorischen Wirkung nicht nothwendig zusammenfällt mit dem Grade des Verblassens der Farbstoffe. Zur Erklärung der Farbenwirkung werden Abney's und Eder's Ansichten citirt; nach Abney wird der Farbstoff selbst durch die Lichtwirkung oxydirt; Eder's, von Vogel bestätigte Ansicht lautet, dafs die vom gefärbten Bromsilber absorbirte Energie zum Theil zur Zersetzung des Bromsilbers verbraucht wird. — Verfasser fand, dafs die weniger brechbaren Strahlen ein photographisches Bild auf den mit Cyanin, Eosin, Rhodamin etc. empfindlich gemachten Bromsilbergelatineplatten hervorrufen, wenn sie mit kräftig reducirenden Lösungen (z. B. schwefligsaurem Natron und Pyrogallussäure) behandelt werden. Die empfindlich machende Wirkung kann daher nicht einer zwischentretenden Oxydation der Farbe zugeschrieben werden. Versuche mit Bromkalium, dichromsaurem Kali, Quecksilberchlorid und verdünntem Wasserstoffsuperoxyd scheinen zu zeigen, dafs die chemische Natur des latenten Bildes durch die weniger brechbaren Strahlen genau dieselbe ist wie die des latenten Bildes durch die stärker brechbaren Strahlen. *Z.*

Ernst Cohen. Die Wirkung des Wasserstoffs auf Bromsilbergelatineplatten [1]). — Ausgehend von der bekannten Erscheinung, dafs aus einer Metallsalzlösung das Metall durch Wasserstoff von genügend hohem Druck ausgefällt werden kann — (er beträgt, aus der elektromotorischen Kraft berechnet, z. B. für Kupfer $1,8 \times 10^{-18}$, für Quecksilber $6,4 \times 10^{-27}$, für Silber $1,3 \times 10^{-27}$ Atm. bei $+ 17^{0}$ für die Normallösungen der betreffenden Salze) — wurde untersucht, ob Wasserstoff unter Atmosphärendruck das Bromsilber in einer photographischen Gelatineschicht zu metallischem Silber reduciren und event. als Entwickler dienen kann. Hierzu wurde eine Bromsilbergelatineplatte, ganz untergetaucht in verdünnter, ca. $^1/_{10}$-norm. Natronlösung, der in verschiedenen Ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 450—451.

suchen verschiedene Mengen einer 2 proc. Platinchloridlösung zugesetzt waren, mit Wasserstoff zusammengebracht. Es ergab sich Folgendes: 1. Sowohl belichtete wie unbelichtete Platten werden nach 15- bis 20stündigem Durchleiten von Wasserstoff vollständig geschwärzt. 2. Die Gegenwart von Platinsalz ist wesentliche Bedingung; Parallelversuche zeigten, dafs bei Abwesenheit von Platin nicht die geringste Spur von Reduction (in 15 bis 20 Stunden) eintritt. 3. Schon bei äufserst geringer Concentration des Platinsalzes ist die Reduction eine vollkommene. 4. Bei Abwesenheit von Wasserstoff tritt durch die platinhaltige Lösung keine Reduction ein. Dieser Versuch hebt den Einwand auf, dafs die Schwärzung der Platte nur eine vom Platinsalz veranlafste Erscheinung ist. Der Wasserstoff dürfte sich also den photographischen Entwicklern anschliefsen. *Z.*

Ernst Colby u. Cie. Bromsilberemulsion mit einem Zusatz von Acetylchlorid zur Erhöhung der Empfindlichkeit[1]. — Um die Lichtempfindlichkeit von Bromsilberemulsion um ein Bedeutendes zu steigern, ohne Verschleierung der Negative herbeizuführen, wird der Emulsion während der Darstellung ein Zusatz von Acetylchlorid gegeben. *Op.*

G. Bredig. Die elektromotorische Scala der photographischen Entwickler[2]. — Bancroft u. Neumann[3] haben gezeigt, dafs man die elektrolytischen Oxydations- und Reductionsmittel in eine absolute Spannungsreihe ordnen kann, welche direct die Tendenz zur Bildung positiver resp. zur Vernichtung negativer Ionen, also wohl auch sehr annähernd die allgemeine Reihenfolge in der Reductionskraft der betreffenden Körper angiebt. Aus den Messungen von Zengelis[4] und Goodwin[5] hat Verfasser das absolute Potential von Bromsilber und Chlorsilber berechnet und in die Bancroft-Neumann'sche Scala eingefügt.

	Absolutes Potential Volt			Absolutes Potential Volt
Zinnchlorür in Kalilauge	+ 0,30	Starke Reductionsmittel	Bromsilber in 0,1-norm. Bromkalium	— 0,42
Hydroxylamin	+ 0,06		Chlorsilber in 0,1-norm. Chlorkalium	— 0,57
Pyrogallol in Kalilauge	— 0,08		Natriumsulfit	— 0,58
Hydrochinon	— 0,23		Thiosulfat	— 0,58
Wasserstoff in Salzsäure	— 0,25			
Kaliumferrooxalat	— 0,29			

[1]) D. R.-P. Nr. 82691. — [2]) Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 19—22. — [3]) JB. f. 1892, S. 10, 14. — [4]) JB. f. 1893, S. 170. — [5]) JB. f. 1894, S. 230.

	Absolutes Potential Volt		Absolutes Potential Volt
Ferrocyankalium . . .	— 0,60	Kaliumferrioxalat . . .	— 0,85 (Starke Oxydationsmittel)
Hydroxylamin, sauer .	— 0,64	Jod in Jodkalium . . .	— 0,89 (Starke Oxydationsmittel)
Natriumbisulfit	— 0,66	Ferricyankalium	— 0,98 (Starke Oxydationsmittel)
Bromsilber in reinem Wasser	— 0,73	Eisenchlorid	— 1,24 (Starke Oxydationsmittel)
Saures Ferrosulfat . . .	— 0,79	Salpetersäure	— 1,26 (Starke Oxydationsmittel)
Chlorsilber in reinem Wasser	— 0,80	Brom in Bromkalium .	— 1,43 (Starke Oxydationsmittel)
		Chlor in Chlorkalium .	— 1,67 (Starke Oxydationsmittel)
		Kaliumpermanganat . .	— 1,76 (Starke Oxydationsmittel)

Je positiver und gröfser die Potentialdifferenz eines Körpers in obiger Reihe gegen das Halogensilber ist, um so stärker wird er unter sonst gleichen Umständen, d. i. bei gleicher Reactionsdämpfung, dasselbe reduciren. Das Potential des Bromsilbers gegen Silber mufs durch Zusatz von Bromkalium nach den Theorien der Löslichkeitsbeeinflussung und der Volta'schen Kette positiver werden, d. h. sein Oxydationsvermögen, das durch das negative Potential angedeutet wird, mufs sinken. Auch aus obiger Scala geht hervor, dafs Bromsilber nach Bromkaliumzusatz schwerer zu reduciren ist. Hierauf beruht die Wirkung des Bromkaliums als Verzögerer bei der photographischen Entwickelung. Ferner haben Ostwald und Bancroft gezeigt, dafs das positive Potential, also das Reductionspotential einer alkalischen Lösung, z. B. von Hydroxylamin in obiger Scala, um ca. 0,7 Volt fällt, wenn man dieselbe ansäuert. Daraus folgt theoretisch die in der Praxis längst bekannte Thatsache, dafs gewisse Entwickler nur in alkalischer Lösung wirken. Die Reduction wird ganz ausbleiben, wenn das Potential des betreffenden Entwicklers in der betreffenden Lösung unter das Potential des Bromsilbers gesunken ist. Hiermit hängt wahrscheinlich der bekannte Einflufs der Temperatur zusammen. Aus dem Umstande, dafs Halogensilber in der Mitte zwischen den starken Oxydations- und Reductionsketten steht, folgt die ebenfalls bekannte Thatsache, dafs man reducirtes Bromsilber durch starke Oxydationsmittel wieder regeneriren kann. *Op.*

R. Ed. Liesegang. Untersuchungen über das metallische Silber [1]). — Verfasser setzt Silbernitrat zu der Lösung verschiedener photographischer Entwickler und findet dabei verschiedene Modificationen des Silbers. Setzt er zu einer Lösung von Pyrogallol in Soda Silbernitratlösung, so fällt schwarzes, körniges

[1]) Phot. Arch. 36, 177—181.

Silber aus, das sich in Salpetersäure mit gelber Farbe löst. Beim Versetzen mit alkoholischer Lösung von Pyrogallol ohne Soda setzt sich pulveriges, helles, in Salpetersäure wasserklar lösliches Silber ab. Nach dem Verfasser unterscheiden sich die beiden Modificationen des Silbers dadurch, dafs das erste Präparat Quecksilberchlorid unter Bildung von Silberchlorid zu Quecksilberchlorür reducirt, sich also so verhält, wie bei der Negativverstärkung mittelst Quecksilberchlorid und Ammoniak, während das zweite Präparat das Quecksilberchlorid bis zur Abscheidung von metallischem Quecksilber reducirt. Wiewohl nach Angabe des Verfassers selbst das zweite Product durch organische Verbindungen — Pyrogallolderivate — verunreinigt ist, kann dieser Umstand wegen der intensiv schwarzen Färbung nicht die Ursache des abweichenden Verhaltens des zweiten Präparates sein. — Aus Silbernitrat setzt sich bei Zusatz von schwefligsaurem Eisenoxydul ein weifser Niederschlag von Silbersulfit ab und es fällt allmählich ein dem zweiten Präparate ähnliches Silber aus. Hydrochinon und Metol (Methylamidokresolsulfat) scheiden das Silber in schönen weifsen Nadeln ab. Fügt man dagegen Soda hinzu, so fällt ein der ersten Modification gleichendes Silber. Gallussäure oder o-Amidophenol scheiden dagegen auch in nicht alkalischer Lösung diese Modification aus. *Op.*

R. Ed. Liesegang. Entwickelungsversuche[1]). — Verfasser untersucht eine Anzahl Entwickler daraufhin, ob sie die Fähigkeit des Pyrogallols ebenfalls besitzen, das durch Ablagern von Oxydationsproducten beim Entwickeln auf dem reducirten Silber des Negativs ein Farbstoffbild erzeugt. Mit Platten, welche nur einen geringen Silbergehalt aufweisen oder unterexponirt sind, wäre es dann möglich, kräftige Negative zu erzielen. Zu den Versuchen wurden Chlorbromplatten benutzt. Mit Hämatoxylin entsteht kein Farbstoffbild, wahrscheinlich weil der Farbstoff sehr wasserlöslich ist. Zinnchlorür färbt die belichteten wie unbelichteten Stellen der Platte gleichmäfsig schwarz; ein schwaches Bild entwickelt sich bei Zusatz von Kaliumferrooxalat. Bei sehr ausgedehnter Belichtung giebt hydroschwefligsaures Natron ein kräftiges braunrothes Bild. Die gleiche Eigenschaft besitzen Vanadinverbindungen, die durch Zink und Schwefelsäure zur Dioxydstufe reducirt sind, indem die belichteten Stellen intensiv schwarz werden. Bei starker Ueberbelichtung zeigen auch mit Zinkstaub reducirte Molybdänverbindungen die gleiche Wirkung; nach dem

[1]) Phot. Arch. 36, 282—286

Behandeln mit Fixirnatron hinterbleibt nur eine kaum sichtbare gelbe Färbung. Ein Zusatz von Oxalsäure erhöht die Entwickelungsfähigkeit beträchtlich. Behandelt man eine Platte unter Zusatz von Oxalsäure mit Indigweifs, so entwickelt sie sich intensiv schwarz. Ebenso schwarz entwickelt sich eine Platte, die mit Chromalaun, der durch Zinkstaub reducirt ist, imprägnirt wurde. *Op.*

R. Ed. Liesegang. Unterschwefligsaures Natron im Entwickler[1]). — Kommt eine Platte im Hydrochinon- oder Pyrogallolentwickler nicht rasch genug, so wird durch Zusatz einiger Tropfen von Fixirnatron die Entwickelung bedeutend beschleunigt. Diese Beschleunigung unterbleibt dagegen vollkommen, wenn das Fixirnatron von vornherein dem Entwickler zugesetzt war. Zu viel Fixirnatron ruft auf der Platte leicht rothen Silberschleier hervor, indem dann auf der Oberfläche der Schicht etwas Bromsilber gelöst wird, das durch den alkalischen Entwickler auch ohne vorhergehende Belichtung reducirt wird. Es gelingt, die Schwierigkeiten, die das Fixiren solcher Platten bereitet, zu vermeiden, wenn man die fertige Platte kurze Zeit in Bromkupferlösung taucht, bis die oberste Schicht in weifses Bromsilber verwandelt ist, und dann in Fixirnatron. Hierdurch klärt sich die Platte und fixirt auch vollkommen aus. *Op.*

Léon Vidal. Wirkung der Chromsäure oder der alkalischen Dichromate auf das latente Bild[2]). — Der Lichteindruck auf einer lichtempfindlichen Platte läfst sich durch ein Bad in Kalium- oder Ammoniumdichromat nicht vernichten und ist die Platte nicht wieder von Neuem zu verwenden. Wie Versuche des Verfassers ergeben, erhält man sehr gute Bilder, wenn auch die belichtete Platte mit 1 bis 5 Proc. Dichromat- oder 1 Proc. Chromsäurelösung behandelt wurde. Man mufs nur die Chromverbindung gut auswaschen. Bleibt dieselbe auf der Platte, so wird die Entwickelung verzögert. Dies Verhalten läfst sich vielleicht bei überexponirten Platten mit Vortheil anwenden. *Op.*

A. u. L. Lumière. Die organischen Entwickler des latenten photographischen Bildes[3]). — Da im Allgemeinen Beziehungen bestehen zwischen den Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Constitution, so versuchen die Verfasser die Eigenthümlichkeiten der Constitution zu finden, welche die Körper als Entwickler charakterisiren und die chemischen Gruppen festzustellen, welche die Fähigkeit, ein photographisches Bild zu ent-

[1]) Phot. Arch. 36, 289—293. — [2]) Daselbst, S. 344—345. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 4, 271—288.

wickeln, bedingen. Damit eine Substanz der aromatischen Reihe ein Entwickler für das latente Bild ist, mufs sie am Benzolkern zwei Hydroxyl- oder zwei Amidogruppen oder auch eine Amido- und eine Hydroxylgruppe besitzen. Diese nothwendige Bedingung genügt sicher nur in der p-Reihe, meist in der o-Reihe. Im Allgemeinen ist, wenn die Amido- oder Hydroxylgruppen in p-Stellung stehen, das Entwickelungsvermögen ein Maximum, in der o-Stellung schon geringer und in der m-Stellung gleich Null Besteht das Molekül aus mehreren gekuppelten Benzolkernen oder aus Benzol- und anderen Kernen, so gelten vorstehende Gesetze nur dann, wenn die Hydroxyl- oder Amidogruppen im gleichen aromatischen Kern sich befinden. Einige Ausnahmen von dieser Regel weist die Naphtalinreihe auf. Substitutionen, die man in die CH-Gruppe des Kernes einführen kann, scheinen das Entwickelungsvermögen nicht zu beeinträchtigen. Substitutionen, die man an der Hydroxyl- oder Amidogruppe vornimmt, zerstören im Allgemeinen das Entwickelungsvermögen, falls nicht mindestens zwei dieser Gruppen in p- oder o-Stellung unberührt bleiben. Verbindungen, die mehr als zwei Hydroxyl- oder Amidogruppen besitzen — mit Ausnahme der symmetrischen Trisubstitutionsproducte — und deren Moleküle nicht die Carboxylgruppe enthalten, können in neutraler und selbst in saurer Lösung als Entwickler dienen. Diese theoretischen Erwägungen, so unvollkommen sie noch sein mögen, haben bereits in der Praxis ihre Früchte getragen, indem sie die Einführung zweier wichtiger und viel gebrauchter Entwickler, des Paraamido- und Diamidophenols, veranlafsten. *Op.*

M. Andresen. Verwendung von Naphtalinderivaten als Entwickler in der Photographie[1]. — Verfasser hat sich die Anwendung einer Anzahl organischer Verbindungen zur Entwickelung photographischer Bilder patentiren lassen. Sechs Dioxynaphtaline: α-Naphtohydrochinon, β-Naphtohydrochinon, $\alpha_1\alpha_3$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1\beta_3$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin. Die Dioxynaphtaline entwickeln aufserordentlich schnell und kräftig und sind daher für Atelier- und Momentaufnahmen besonders tauglich. Die Dioxynaphtalinmono- und -disulfonsäure lassen bei grofser Kraft das Bild nur langsam entstehen, weswegen sie für Landschaftsaufnahmen besonders geeignet sind. Von den Amidonaphtolen zeichnen sich α_1-Amido-α_2-naphtol, α_1-Amido-β_2-naphtol, β_1-Amido-β_3-naphtol durch hervorragende Kraft und Schnelligkeit bei ihrer Verwendung als Entwickler besonders aus.

[1] Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 51—53; D. R.-P. Nr. 53549.

Die Naphtylendiamine erfordern zur Herstellung einer alkalischen Lösung verdünnten Alkohol als Lösungsmittel. $\alpha_1\alpha_1$-Naphtylendiamin und $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin sollen besonders schnell und kräftig entwickeln. *Op.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Verwendung von Naphtalinderivaten als Entwickler in der Photographie [1]). — Im Verfolg der Untersuchung von Andersen hat es sich gezeigt, dafs noch einige Substitutionsproducte des Naphtalins zum Entwickeln photographischer Bilder besonders geeignet sind. Die Derivate, die sich die Gesellschaft hat patentiren lassen, sind folgende: α-Amido-β-naphtolmonosulfosäure, α-Amido-β-naphtoldisulfosäure und α-Amido-β-naphtolcarbonsulfosäure. *Op.*

Seyewitz u. G. Chicandard. Reactionen bei dem Fixiren des photographischen Bildes durch die Zersetzung von Natriumhyposulfit [2]). — Läfst man in der Kälte eine Säure im Ueberschufs auf Natriumthiosulfat einwirken, so geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:

$$SO_2\!<\!{}^{SNa}_{ONa} + 2HM = 2NaM + SO_2 + H_2O + S.$$

Man kann annehmen, dafs vorübergehend unterschweflige Säure frei wird, die dann in schweflige Säure, Wasser und Schwefel zerfällt. Arbeitet man mit einem Ueberschufs von Natriumhyposulfit, so kann man leicht die Gegenwart von Schwefelwasserstoff und die Bildung von schwefliger Säure und eines Sulfates beobachten. Die Entstehung dieser zwei Körper hat man sich folgendermafsen zu erklären. Die unterschweflige Säure bildet zunächst saures Natriumhyposulfit:

$$2SO_2\!<\!{}^{SNa}_{ONa} + 2HM = 2MNa + 2SO_2\!<\!{}^{SNa}_{OH}.$$

Das unbeständige saure Salz zersetzt sich dann in Sulfat, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel:

$$2SO_2\!<\!{}^{SNa}_{OH} = Na_2SO_4 + H_2S + SO_2 + S.$$

Die schweflige Säure wie der Schwefelwasserstoff sind nun ihrerseits wieder im Stande, sowohl Hyposulfit zu zersetzen, wie mit einander zu reagiren. Läfst man schweflige Säure im Ueberschufs auf Hyposulfit einwirken, so geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:

$$SO_2\!<\!{}^{ONa}_{SNa} + H_2SO_3 = 2NaHSO_3 + S.$$

[1]) Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 57—58; D. R.-P. Nr. 76208. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 11—18.

Ist dagegen das Hyposulfit im Ueberschufs, so entsteht durch die Einwirkung der schwefligen Säure zunächst saures Hyposulfit, das wieder in Sulfat, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt. Der Schwefelwasserstoff setzt sich mit dem Hyposulfit folgendermafsen um:

$$SO_2{<}^{SNa}_{ONa} + H_2S = SO_2{<}^{ONa}_{OH} + NaHS + S.$$

Eine weitere secundäre Reaction ist die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure, wobei intermediäre Pentathionsäure entsteht:

$$5\,H_2S + 5\,SO_2 = 4\,H_2O + H_2S_5O_6 + 5\,S.$$

$$2\,SO_2{<}^{SNa}_{ONa} + H_2S_5O_6 = Na_2S_5O_6 + 2\,SO_2{<}^{SNa}_{OH}.$$

Das saure Salz zerfällt dann wieder, wie schon oben angegeben. — Verfasser untersuchen weiter das Verhalten von Hyposulfit gegen Aluminiumsulfat, das bei der photographischen Entwickelung vor oder nach dem Fixiren zum Härten der Gelatineschicht Verwendung findet. Beim Kochen wirkt das Hyposulfit auf das Sulfat nach der bekannten Gleichung: $3\,Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3\,Na_2SO_4 + 3\,SO_2 + S_3$. In der Kälte ist der Verlauf der Reaction ein ganz anderer. Das Sulfat bildet mit dem Hyposulfit Natriumsulfat und Aluminiumhyposulfit:

$$3\,SO_2{<}^{SNa}_{ONa} + Al_2(SO_4)_3 = 3\,Na_2SO_4 + Al_2(S_2O_3)_3.$$

Das unbeständige Aluminiumhyposulfit zerfällt bei der Berührung mit Wasser in Aluminiumsulfat und Schwefelwasserstoff: $Al_2(S_2O_3)_3 + 3\,H_2O = 3\,H_2S + Al_2(SO_4)_3$. Trifft der Schwefelwasserstoff mit einem Ueberschufs von Natriumhyposulfit zusammen, so tritt, wenn auch langsam, folgende Umsetzung ein:

$$SO_2{<}^{SNa}_{ONa} + H_2S = SO{<}^{OH}_{ONa} + NaHS + S.$$

— Von verschiedenen Seiten ist der Vorschlag gemacht worden, zur Verhinderung der Zerlegung des Natriumthiosulfats durch Säuren oder Aluminiumsulfat neutrales oder saures Natriumsulfit zuzusetzen. Gegen die Zerlegung durch Säuren hilft dies nicht. Wohl aber schützt es gegen die durch Alaun, indem das nach der Gleichung $6\,NaHSO_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2(HSO_3)_6 + 3\,Na_2SO_4$ entstandene Aluminiumsulfit auf Natriumthiosulfat nicht einwirkt. *Op.*

Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering. Anwendung überschwefelsaurer Salze zur Entfernung des Fixirnatrons aus Photographien [1]. — Um das Vergilben von Silber-

[1] D. R.-P. Nr. 79009.

bildern in Folge mangelhaften Auswaschens des Fixirnatrons zu verhüten, wird die Platte bezw. das Papier nach dem Fixiren in eine dünne (etwa 1 proc.) Lösung von überschwefelsaurem Kalium oder Ammonium gelegt, welche zweckmäfsig schwach alkalisch gemacht ist. *Op.*

R. Ed. Liesegang. Quellung der photographischen Gelatine[1]). — Bringt man eine trockene Bromsilbergelatineplatte in 20 proc. Thiosulfatlösung und dann in reines Wasser, so quillt eine solche Platte stärker auf als die Platte, die nur in reinem Wasser gelegen hat. Andere Salze bewirken eine gleich starke Quellung. Nach dem Verfasser ist diese Quellung nicht durch Osmose, sondern dadurch zu erklären, dafs das Salz der Gelatine auf das Wasser eine Anziehung ausübt und dieses die Gelatine prefst. Zur Vermeidung einer starken Quellung schiebt man zwischen die Fixirlösung und das reine Wasser zweckmäfsig noch eine verdünnte Thiosulfatlösung ein. *Op.*

A. A. Barratt und A. J. E. Hill. Eine neue Methode zur Ablösung photographischer Gelatinefilms von Celluloidunterlagen[2]). — Man tränkt das Negativ auf Celluloid mit einer Lösung von 1 Thl. Amylacetat oder Aceton in 6 Thln. Wasser. Die Lösung durchdringt die Gelatineschicht und greift die Celluloidunterlage an, wodurch es ermöglicht wird, die Gelatineschicht abzulösen und auf eine Glasplatte zu übertragen. Um die Gelatineschicht dichter zu machen, kann man der Lösung eine Säure, z. B. Citronen-, Wein- oder Essigsäure, zusetzen oder die Behandlung mit der Lösung nach der Abtrennung der Schicht vornehmen. *Op.*

Albert Stiebel. Ueber die Verwendbarkeit des Zinkstaubes zum Ausfällen von Edelmetallen aus photographischen Abfalllösungen[3]). — Zinkstaub schlägt aus verdünnten Lösungen, welche Gold, Silber und Platin in wechselnden Mengen enthalten, trotz der Gegenwart von Salzen, welche die Fällung in manchen Fällen stören, diese Stoffe nieder und ist aufserdem wegen seiner Billigkeit zu empfehlen. Man arbeitet am besten mit neutralen oder alkalischen Lösungen. Bedingung zur Erzielung eines guten Resultates ist Anwendung der richtigen Menge, etwa fünfmal so viel, als man Edelmetall vermuthet. Die Vortheile dieses Verfahrens vor der Schwefellebermethode bestehen nach dem Verfasser in Folgendem: Man erhält Gold, Silber, Platin in *einer* Operation. Man umgeht das Ansäuern einer Schwefelleberlösung, welches

---

[1]) Phot. Arch. 36, 353—355. — [2]) Engl. Pat. Nr. 19810; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1088. — [3]) Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 17—19.

ebenso lästig für die Geruchsorgane als schädlich für die im selben Raume vorhandenen Präparate ist. Gegenüber dem Ausfällen mit Zinkblei hat die Methode den Vorzug der gröfseren Raschheit, sowie den Vortheil, dafs die gewonnene, manchmal sehr kleine Menge Edelmetall sich in einer gröfseren Menge pulverförmigen Materials vertheilt, wodurch beim Abfiltriren einem mechanischen Verluste eher vorgebeugt werden kann. *Op.*

Elektrochemie. Allgemeines.

Joseph Larmor. Eine dynamische Theorie für das Elektricität und Licht fortleitende Medium. Theil II, Elektronentheorie [1]. — Die Arbeit enthält völlig abstracte Betrachtungen, welche sich an frühere Untersuchungen des Verfassers über ein Aethermodell anschliefsen, das sowohl die optischen als die elektrischen Erscheinungen vollständig darzustellen gestattet und welches jetzt mit Hülfe des Elektronenbegriffs vervollständigt wird. *Bs.*

H. Pellat. Ein neuer Apparat zur Messung der Dielektricitätsconstanten von festen und flüssigen Substanzen [2]. — Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem doppelten absoluten Elektrometer nach Lord Kelvin, dessen Wage eine Empfindlichkeit von weniger als $^1/_{20}$ mg besitzt und bei welchem die genaue Einstellung der beweglichen Scheibe in die Ebene des Schutzringes durch die Coincidenz zweier Fadenkreuze im Gesichtsfeld eines Mikroskopes erfolgt. *Bs.*

Robert Lang. Ueber eine Beziehung zwischen der Dielektricitätsconstante der Gase und ihrer chemischen Werthigkeit [3]. — Bezeichnet man mit K die Dielektricitätsconstante eines Gases, die von 1 nicht sehr verschieden ist, so ist $K-1$ die sogenannte Elektrisirungszahl des Gases. Diese Zahl bringt Lang in Beziehung zu der Werthigkeitssumme s des Gases, d. h. der Zahl der sämmtlichen in der Molekel vorhandenen Valenzen, also für $H_2 = 2$, $O_2 = 4$, $N_2 = 6$ u. s. w. Es ergiebt sich die Regelmäfsigkeit, dafs für alle Gase bei 0° und 76 cm Barometerstand der Quotient aus der Elektrisirungszahl $K-1$ und der Werthigkeitssumme s der in dem Molekül vereinigten Atome eine Constante ist, welche im Mittel den Werth:

$$v = \frac{K-1}{s} = 121.10^{-6}$$

---

[1] Lond. R. Soc. Proc. 58, 222—238. — [2] Compt. rend 120, 773—775. — [3] Wiedem. Ann. 56, 534—545.

hat. Für eine Reihe von Gasen stimmt die Beziehung gut, für andere scheint *v* den Werth eines ganzzahligen Vielfachen von der einfachen Constante zu haben. *Bs.*

Ludwig Silberstein. Untersuchungen über die Dielektricitätsconstanten von Mischungen und Lösungen [1]). — Der theoretische Theil der Arbeit enthält die Ableitung einer Formel, welche die Beziehungen zwischen den Dielektricitätsconstanten von Mischungen und denjenigen der reinen Ausgangsmaterialien zum Gegenstande hat. Der experimentelle Theil umfafst alsdann eine Prüfung dieser Formel. Die Messungen sind mit Hülfe der Nernst'schen Methode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten ausgeführt und beziehen sich auf Mischungen von Benzol mit Phenyläthylacetat. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung zeigen keinen Gang und betragen im Mittel weniger als 2 Proc. vom Werthe der Dielektricitätsconstanten. *Bs.*

J. Hopkinson. Ueber die Dielektricitätsconstante von Wasser, Alkohol u. s. w. [2]). — Verfasser wendet sich gegen R. A. Fessenden [3]), der die von Cohn und Arons gefundenen hohen Werthe für die Dielektricitätsconstante von Wasser und Alkohol für incorrect hält, weil sie mit der Maxwell'schen Theorie im Widerspruch stehen. Verfasser weist darauf hin, dafs auch der von ihm gefundene Werth für Ricinusöl, sowie die von ihm und Quincke nach verschiedenen Methoden bestimmten Werthe für Aether, die gut unter einander übereinstimmen, mit der Maxwell'schen Theorie nicht übereinstimmen. *Op.*

F. Richarz. Die elektrochemische Theorie von Helmholtz und einige Schlufsfolgerungen aus derselben [4]). — Verfasser weist darauf hin, dafs G. J. Stoney 1874 zuerst den Satz ausgesprochen hat: Für jede chemische Bindung, die in einem Elektrolyten aufgehoben wird, wandert eine bestimmte Menge Elektricität durch den Elektrolyten und ist deren Menge in allen Fällen gleich. Stoney nannte diese Elektricitätsmenge Elektron und schätzte sie auf $3,10^{-11}$ elektrostatische C. G. S.-Einheiten. Helmholtz hat dann diese Theorie dahin erweitert, dafs auch bei den Nichtelektrolyten die Valenzen mit der gleichen Elektricitätsmenge beladen seien. Daraufhin hat Verfasser die Dissociationswärme von N_2O_4 in $2NO_2$ und von J_2 in $2J$ berechnet (1890). Verfasser hat auch die Hypothese ausgesprochen, dafs das Leuchten

---

[1]) Wiedem. Ann. 56, 661—679. — [2]) Phil. Mag. 39, 134—135. — [3]) JB. f. 1894, S. 209. — [4]) Phil. Mag. 39, 529—531.

durch die Oscillationen der Valenzladungen bedingt werde. Diese Theorie war schon früher von H. A. Lorentz (1879) aufgestellt worden. *Op.*

John E. Myers. Ueber das Faraday'sche Gesetz bei Strömen von Reibungselektricität[1]. — Anschliefsend an seine voltametrischen Arbeiten hat der Verfasser das Faraday'sche Gesetz auch für elektrische Ströme statischen Ursprungs geprüft. In den Schliefsungskreis einer zwanzigplattigen Töplermaschine wurden hinter einander ein Silbervoltameter, ein Kupfervoltameter und ein Wasserstoffvoltameter eingeschaltet. Durch die Ergebnisse bestätigt sich auch für Ströme elektrostatischen Ursprungs das Faraday'sche Gesetz so genau, wie es überhaupt nur bei solchen Versuchen zu erwarten war. *Bs.*

John E. Myers. Ueber den Einflufs gelöster Gase auf das Silbervoltameter[2]. — Die Resultate der Abhandlung werden folgendermafsen zusammengefafst: Wurden durch zwei Voltameter, welche neutrale $AgNO_3$-Lösungen von gleicher Temperatur und Concentration enthielten, und von denen das eine in Luft, das andere im Vacuum sich befand, gleiche Elektricitätsmengen geleitet, so schied sich in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Schuster und Crossley etwas weniger Silber aus in dem in Luft befindlichen Voltameter als in dem im Vacuum befindlichen. Der Unterschied betrug im Mittel 0,10 Proc. für 20 bis 40 Proc. Silbernitrat enthaltende Lösungen. Für eine 5 proc. Lösung war der Unterschied kleiner. Wenn die Lösung mit Kohlensäure gesättigt war, schieden sich 0,055 Proc. Silber weniger ab, als aus einer mit Luft gesättigten Lösung. Dagegen fand sich in der mit Stickstoff gesättigten Lösung 0,05 Proc. Silber mehr als in Luft. Für Sauerstoff hatten Schuster und Crossley 0,04 Proc. weniger als in Luft gefunden. Der Widerstand einer mit Luft gesättigten 5 proc. Lösung war dem einer evacuirten merklich gleich. Bei Stromstärken über 0,25 Amp. fand im Vacuum an der Anode eine Gasentwickelung statt; eine Erscheinung, welche von Interesse ist, da sie zeigt, dafs der Vorgang an der Anode entweder direct oder vermöge der Abwesenheit von Luft in der Lösung durch den Druck beeinflufst wird. *Bs.*

A. Chassy. Ueber die Elektrolyse des Kupfersulfats[3]. — Wenn man eine concentrirte, fast neutrale Lösung von Kupfersulfat mit einer Stromdichte von 0,01 Amp. pro Quadratcentimeter bei 100°

---

[1]) Wiedem. Ann. 55, 297—301. — [2]) Daselbst, S. 288—296. — [3]) Compt. rend. 119, 271—272; J. Pharm. Chim. 40, 396—398.

mit Platinelektroden elektrolysirt, so erhält man wundervolle, lebhaft rothe, reguläre Krystalle, welche aus Kupferoxydul bestehen (künstlicher Cuprit). Je weiter die Temperatur erniedrigt und die Stromdichte vermehrt wird, um so mehr macht das Kupferoxydul dem metallischen Kupfer Platz. Man mufs sich deshalb wohl hüten, ein Kupfervoltameter bei hoher Temperatur, namentlich wenn die Stromdichte gering ist, zu benutzen; denn dann übersteigt das Gewicht des Niederschlages bedeutend die Fehlergrenzen, welche durch Oxydation des Kupfers bedingt sind, indem eben ein Theil des Kupfers dort direct als Oxydul sich niederschlägt. *Ltm.*

E. F. Herroun. Die Verwendung des Jodvoltameters und Messung schwacher Ströme[1]). — Die Uebelstände des Knallgasvoltameters bestehen darin, dafs das Voltameter eine hohe Polarisation besitzt, der innere Widerstand je nach der Gröfse der entwickelten Gasblasen schwankt, der Sauerstoff in der sauren Lösung den Betrag des Wasserstoffs durch Depolarisation vermindert, die an den Elektroden hängenden Gasblasen bei Messung schwacher Ströme grofse Fehler veranlassen und die Messung durch die für Druck, Temperatur und Dampfspannung anzubringenden Correctionen erschwert wird. Beim Silbervoltameter erfordert das Waschen, Trocknen und Wägen viel Zeit. Am Kupfervoltameter oxydirt sich leicht das Kupfer beim Waschen und Trocknen. Verfasser wendet daher das Jodvoltameter an. In einem Becherglase mit Jodlösung befindet sich auf dem Boden ein Platinblech mit isolirter Zuleitung. Oben befindet sich als Kathode amalgamirtes Zink, das mit Filtrirpapier umwickelt ist. Geht ein Strom durch das Voltameter, so scheidet sich aus der Zinkjodidlösung (15 proc.) Jod aus, das in Folge seiner Schwere nicht nach der Kathode herauf diffundirt. Die Strommenge wird bestimmt, indem man nach Entfernen der Zinkkathode die Lösung tüchtig umschüttelt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titrirt. Ein Vortheil des Voltameters besteht darin, dafs das Aequivalentgewicht des Jods sehr hoch ist. Da es schwer ist, reine Zinkjodidlösung herzustellen, so verwendet Verfasser eine 5 proc. Jodkaliumlösung, die mit 15 proc. Zinkchloridlösung versetzt ist. *Op.*

Naber. Eine neue Form des Gasvoltameters[2]). — Verfasser beschreibt eine Form des Knallgasvoltameters, die erlaubt, Wasser-

[1]) Phil. Mag. 40, 91—94; Chem. News 71, 241. — [2]) Chem. News 71, 146—147.

stoff und Sauerstoff getrennt aufzufangen und das Niveau des Elektrolyten innerhalb und aufserhalb der Bürette auf gleiche Höhe zu bringen, so dafs hierfür an dem Volumen keine Correction anzubringen ist. *Op.*

Walther Löb und Hugo Kauffmann. Das Princip des Mittelleiters in der Elektrolyse [1]). — Befindet sich zwischen den Elektroden eines elektrolytischen Troges innerhalb des Elektrolyten eine Metallmasse, so bildet dieselbe einen sogenannten Mittelleiter. Da nun stets die Leitfähigkeit eines Metalles sehr viel besser ist, als die des umgebenden Elektrolyten, so würden die Stromlinien den Weg durch den metallischen Mittelleiter sehr bevorzugen, falls nicht durch Ausbildung von Polarisationen an demselben Hindernisse auftreten würden. Der schliefsliche Compromifs, welcher zwischen der die Stromlinien anziehenden Wirkung des Mittelleiters und den an ihm sich ausbildenden Polarisationen zu Stande kommt, ist sehr von den Formen und Gröfsenverhältnissen der Anordnung abhängig. Die Verfasser haben eine Anzahl zum Theil sehr anschaulicher Versuche hierüber angestellt und discutiren dieselben eingehend. — Unter dem gleichen Titel befindet sich S. 402 desselben Bandes eine kurze Bemerkung zu obiger Arbeit. Letztere ist mit der Chiffre *M.* versehen. *Bs.*

G. Delvalez. Ueber parasitische Elektroden [2]). — Delvalez beschreibt einige elektrolytische Erscheinungen an Mittelleitern bei der Elektrolyse und weist auf Fehler hin, welche die Resultate von Potentialmessungen mit Hülfe parasitischer Elektroden entstellen können. *Bs.*

Richard Zsigmondy. Elektrochemische Experimente [3]). — Um den Einflufs der Stromdichte zu zeigen, elektrolysirt Verfasser in einer Kupfersulfatlösung, die durch Verdünnen von 400 ccm einer gesättigten Lösung auf ein Liter hergestellt ist, zwischen zwei Kupferelektroden von je 11 × 12 cm Oberfläche. An dieser Oberfläche scheidet sich der Niederschlag dicht aus, wenn man eine Stromstärke von 4 Amp. verwendet. Zieht man die Kathode theilweise aus der Lösung, so erhält man einen schwammigen Niederschlag. Geht der Strom durch eine gesättigte Kupferlösung, so scheidet sich das Kupfer dicht aus. Der Niederschlag wird aber pulverig, wenn man die Lösung auf das Neun- bis Zehnfache verdünnt. Bei der Elektrolyse in hoch concentrirten Lösungen treten interessante Erscheinungen auf, indem z. B. aus

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 341—346. — [2]) Compt. rend. 121, 492—494. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 2, 55—58.

einer Zinnchloridlösung sich ein Zinnfaden mit meſsbarer Geschwindigkeit ausscheidet, aus der man die Stromdichte berechnen kann. Um die Wachsthumserscheinungen an Metallkrystallen zu beobachten, taucht man die Kathode in ein unten offenes Glasrohr, das in eine Zinnchloridlösung taucht. Bei passender Stelle der Spitze der Kathode bildet sich in der Glasröhre ein schnell fortwachsender zickzackförmiger Streifen, da das Metall zwar geradlinig fortwächst, aber bei der Berührung mit den Glaswänden seine Richtung um 90° ändert. — Um die Stärke der Ströme von Flüssigkeitsketten zu zeigen, hängt Verfasser über eine Lösung von Zinnchlorür ein kreisrundes Zinkblech auf, das an einer Stelle in ein drahtförmiges Ende ausläuft, dessen Spitze nach oben gebogen ist. Nur Draht und Spitze tauchen in die Lösung. Schichtet man über die Lösung, ohne daſs Vermischung eintritt, Salzsäure, so löst sich das Zinn des kreisförmigen Bleches, während sich an der Spitze des drahtförmigen Endes Zinnkrystalle abscheiden. *Op.*

Leitfähigkeit.

F. Kohlrausch. Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke [1]. — Um die mit der bekannten Walzenbrücke erreichbare Genauigkeit zu erhöhen und die Brücke vielseitiger verwendbar zu machen, beschreibt Kohlrausch hier einige praktische Zuthaten der Brücke. Zunächst handelt es sich um zwei Zusatzwiderstände von je dem 4,5fachen Werthe des eigentlichen Brückenwiderstandes. Durch diese wird die Gesammtlänge der Brücke verzehnfacht und die Walze kann sowohl als das mittlere, von 0,45 bis 0,55 reichende Zehntel oder als Anfangs- oder Endzehntel verwandt werden, wodurch sowohl für die Vergleichung nahe gleicher Widerstände als für die sehr ungleicher Widerstände die zu erreichende Genauigkeit verzehnfacht ist. Eine einfache, möglichst aus Holz gefertigte Walzenbrücke wird ebenfalls beschrieben; ferner ein Condensator zur Compensation störender elektrostatischer Capacitäten, und schlieſslich die Anwendung einer Tauchelektrode zur Compensirung von Polarisationscapacitäten. *Bs.*

J. J. Thomson. Die Beziehung zwischen dem Atom und der Elektricitätsmenge, welche es mit sich führt [2]. — Aus dieser umfangreichen, zum Theil rein mathematischen Arbeit sei nur mit-

[1]) Wiedem. Ann. 56, 177—184. — [2]) Phil. Mag. 40, 511—544.

getheilt, wie sich der Verfasser in Gasen die Entladung der Ionen unter sich und an Leitern vorstellt. — Wenn das Atom eines Elementes *A* eine negative Ladung besitzt und das eines Elementes *B* eine positive, so findet, wie Verfasser zeigt, selbst wenn die Atome leitend verbunden sind, kein Ausgleich der Elektricität statt, wenn nicht das Potential von *B* um $\sigma_A - \sigma_B$ gröfser wie das von *A* ist. Im umgekehrten Falle — *A* ist positiv, *B* negativ — findet dieser Ausgleich statt, wenn das Potential von *B* um $\sigma_A - \sigma_B$ das von *A* übertrifft. Das Wasser ist ein solcher Leiter, den man zur Einleitung einer chemischen Reaction hinzufügen mufs. Ohne seine Gegenwart verläuft fast keine chemische Reaction. Wie Verfasser nachweist, tritt aber selbst dann noch keine eigentliche Verbindung zwischen den Gasen ein. Verfasser macht daher folgende Annahme: Zuerst bilden sich, z. B. bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor, grofse Complexe von Wasserstoff- und Chlormolekülen. Hierdurch findet in den einzelnen Complexen ein Ausgleich der Elektricität statt, indem die elektropositiven Atome, von denen ursprünglich die Hälfte negativ geladen war, alle positiv sich laden. Jetzt erst bilden sich Complexe von Salzsäure, und diese Complexe zerfallen dann in Einzelmoleküle. Unter dieser Annahme erklärt Verfasser z. B. die Oxydation, die Auflösung von Zink in Salzsäure u. s. w. — Kommen elektrisirte Atome mit Metallen in Berührung, so können, wenn sich das Metall dabei negativ lädt, entweder die negativ geladenen Gasatome mit dem positiven Metall sich zu einer neutralen Verbindung ausgleichen, während das Metall negativ wird, oder die positiv geladenen Gasionen tauschen in Gegenwart eines Leiters ihre Ladungen aus. Die elektropositive Ladung geht zur positiven Substanz und die negative Ladung zur elektronegativen. Darauf neutralisiren sich die positiven Atome des Gases mit den negativen zu indifferenten Stoffen. *Op.*

J. J. Thomson. Ueber die Elektrolyse von Gasen [1]. — Der Verfasser beschreibt eine Anzahl elektrolytischer Versuche in Gasen, welche zeigen, dafs dort Verhältnisse eintreten können, die in gewisser Weise denen bei der Elektrolyse von Lösungen analog sind. Läfst man Entladungen durch ein mit verdünntem HCl-Gas gefülltes Capillarrohr gehen, so tritt eine Elektrolyse derart ein, dafs allmählich am Kathodenende Wasserstoff, am Anodenende Chlor sich anreichert, wie aus der Farbe der Entladung und

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 278—282, 308—312; Lond. R. Soc. Proc. 58, 244—257.

deren Spectrum leicht erkenntlich; durch Umkehren der Entladungspole verschwinden zunächst allmählich diese Erscheinungen, um nach einiger Zeit am andern Pole wieder aufzutreten; man kann so ein Gas, wie Chlor-, Brom-, sogar Natriumdampf, durch ein anderes hindurch zur richtigen Elektrode wandern lassen. Auch für das Auftreten einer Polarisation der Elektroden fanden sich Beweise. Mit Hülfe besonderer einfacher Versuchsanordnungen wurde so die Elektrolyse von Salzsäuregas, trockenem Ammoniak und anderen Substanzen untersucht. Dabei ist sehr bemerkenswerth, dafs auch sonstige Nichtelektrolyte elektrolytisch zu leiten vermögen; so z. B. Schwefelmonochlorid, bei welchem das Chlor zur Kathode, Schwefel zur Anode wandert. In Gasgemengen wandert das positivere Element zur Kathode, so Bromdampf in Chlor. Der Verfasser sucht die Erscheinungen zu erklären mit Hülfe einer schon von Helmholtz ausgesprochenen Annahme, dafs innerhalb von elementaren Gasmolekeln H_2, Cl_2 u. s. w. das eine Atom positiv, das andere negativ geladen sei. Er unterscheidet alsdann zwei Klassen chemischer Reactionen: 1. solche, welche nicht nothwendig mit einem Austausche elektrischer Ladungen verlaufen, 2. solche, welche ohne Austausch elektrischer Ladungen nicht vor sich gehen. Als Typen seien hingestellt: für 1. kein Ladungsaustausch:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_4 & + & Cl-Cl & = & CH_3Cl & + & HCl \\ -+ & & +\;\;- & & -+\;+ & & +- \\ -+ & & & & -+ & & \\ -+ & & & & -+ & & \\ -+ & & & & - & & \end{array}$$

für 2. mit Ladungsaustausch:

$$\begin{array}{ccccc} H-H & + & Cl-Cl & = & 2\,H-Cl \\ +\;\;- & & +\;\;- & & +\;\;- \end{array}$$

Nähere Einzelheiten des mannigfaltigen Thatsachenmaterials müssen in der Arbeit selbst nachgelesen werden, welche die Uebersetzung eines vor der Royal Society in London gehaltenen Vortrages ist. *Bs.*

O. Lehmann. Ueber den Durchgang der Elektricität durch Gase[1]). — Der Inhalt dieser mit 51 Abbildungen versehenen Abhandlung läfst sich im Auszuge kaum wiedergeben. Es handelt sich darin um die Entscheidung der Frage, ob die Entladungsvorgänge in Gasen als Zustandsänderungen des Gases und demnach als in die Molekularphysik gehörig zu betrachten sind, wie ursprünglich von Faraday angenommen wurde, und welchen Standpunkt der Verfasser vertheidigt; oder ob es sich bei den

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 97—117.

Gasentladungen um Vorgänge im Aether handelt, wie das von Goldstein angenommen und von Hertz gestützt wird. Lehmann glaubt, dafs die Versuche von Goldstein und Hertz einer anderen Deutung fähig sind und beschäftigt sich, um dies nachzuweisen, in vorliegender Arbeit I. mit Entladungen im magnetischen Felde, II. mit Entladungen in gemischten Gasen, III. mit Funkenentladungen im Vacuum, IV. mit Kathodenstrahlen, und schliefslich V. mit der Selbstinduction elektrischer Funken. *Bs.*

O. Lehmann. Ueber Kathodenstrahlen und continuirliche Entladung in Gasen [1]). — Vorliegende Arbeit steht im engsten Zusammenhange mit der vorstehend referirten Abhandlung „*Ueber den Durchgang der Elektricität durch Gase*“ und behandelt dieselben Fragen. Es sei daher nur die Anordnung der Arbeit gegeben: I. Besteht ein Unterschied zwischen positivem und negativem Licht? II. Wie verlaufen die Stromlinien der Entladung? III. Elektrische Doppelschichten an den Elektroden. Convective Entladung in Vacuumröhren, Wechselstromentladungen in solchen, Entladungsverzüge in Vacuumröhren und in freier Luft; Umgehung des negativen Glimmlichtes durch Funken und Lichtbogen, Ventilwirkungen und einseitige Entladung u. s. w. IV. Giebt es continuirliche Entladungen? V. Die Stromlinien der Kathodenstrahlen. VI. Elektrische Schatten auf dem positiven Glimmlicht. VII. Muthmafslicher Verlauf des Entladungsprocesses. *Bs.*

E. Pringsheim. Ueber die Leitung der Elektricität durch heifse Gase [2]). — Pringsheim hat die Leitung von Luft, Kohlensäure und Wasserstoff innerhalb eines glühenden Porcellanrohres untersucht. Es zeigte sich, dafs die Gase bei beginnender Rothgluth anfangen, für Potentialgefälle von der Gröfsenordnung 1 Volt pro Millimeter leitend zu werden. Die Stromintensität wächst schnell mit abnehmendem Druck. Das Ohm'sche Gesetz gilt nicht, sondern die Stromintensität ist stark vom Potentialgefälle abhängig. Die Leitung scheint aber jedenfalls eine elektrolytische zu sein, denn es liefsen sich starke Polarisationserscheinungen nachweisen. Pringsheim hält es zwar nicht für völlig ausgeschlossen, aber doch für sehr unwahrscheinlich, dafs die beobachtete Leitfähigkeit nicht von den untersuchten Gasen, sondern von fremden Beimengungen derselben herrührt. *Bs.*

A. Paalzow und F. Neesen. Ueber den Durchgang der Elektricität durch Gase [3]). — Die sehr umfassende Arbeit ver-

---

[1]) Wiedem. Ann. 56, 304—346. — [2]) Daselbst 55, 507—512; Berl. Akad. Ber. 18, 331—334. — [3]) Wiedem. Ann. 56, 276—303, 700—716.

sucht das von Neesen beschriebene Verdampfungscalorimeter beim Studium der Wärmewirkungen der Gasentladungen zu verwerthen. Theil I enthält die Ergebnisse der Versuche, von denen einige schon anderweitig gefundene Thatsachen bestätigen, andere Neues liefern; Theil II bringt eine Hypothese über den Durchgang der Elektricität durch Gase, und Theil III umfafst die experimentellen und zahlenmäfsigen Einzelheiten der Versuche. Bei gegebener Potentialdifferenz beginnt erst von einem gewissen Mindestdruck an der Stromdurchgang, nimmt mit weiterer Verdünnung bis zu einem Maximum zu und fällt schliefslich wieder ab. Es werden besonders studirt die Schichtung des Lichtes, Einflufs des Inhalts der Gasbehälter, Ladung der Gasbehälter, Angaben von blanken und von mit Glas umhüllten Sonden, Einflufs des umgebenden Mediums, Einflufs fremder elektrischer Kräfte, Verzweigung der Entladung zwischen Gas und Leitern, Einflufs der Zeit, der Temperatur und der Beleuchtung. *Bs.*

R. Reiff. Ueber die Bewegung der Elektricität in Lösungen und Metallen [1]). — Anschliefsend an Helmholtz' Behandlung der Dispersion hat der Verfasser für die Bewegung der Elektricität in Dielektricis mit mehreren Molekelgattungen die Gleichungen abgeleitet. Will man diese Behandlungsweise auf das gleichzeitige Vorhandensein leitender Molekeln ausdehnen, so hat man deren Dielektricitätsconstanten unendlich grofs zu setzen. Weiterhin lassen sich dann die so für die Elektrolyse abgeleiteten Gleichungen auch auf metallische Leiter ausdehnen und so entsteht eine Theorie metallischer Leitung, die in den wesentlichsten Zügen mit der für die elektrolytischen Leiter abgeleiteten übereinstimmt. Der Verfasser hält es vorsichtiger Weise für Geschmackssache, ob man diese Theorie gelten lassen will, da experimentelle Beweise sich schwer werden erbringen lassen; jedenfalls scheinen die Consequenzen der Theorie wenigstens in formaler Uebereinstimmung mit anderweitigen Anschauungen zu stehen. *Bs.*

K. Strecker. Ueber die elektrische Leitung [2]). — Der Verfasser versucht eine Lücke auszufüllen, welche sich bemerkbar macht, wenn man versucht, vom Standpunkte der Maxwell'schen Grundannahmen aus die Leitung in Elektrolyten zu erklären. Vom metallischen Leiter läfst sich nicht nachweisen, ob der Vorgang der Stromleitung sich *in* oder *aufserhalb* des Leiters abspielt, denn der metallische Leiter nimmt danach nur die der elektrischen Energie entsprechende Joule'sche Wärmemenge auf.

[1]) Wiedem. Ann. 56, 42—55. — [2]) Daselbst 54, 434—441.

In Elektrolyten aber haben wir ja sicherlich einen *inneren* Vorgang, ein Wandern von Materie mit der elektrischen Energie. Da liegt ein Widerspruch mit den rein elektromagnetischen Anschauungen Maxwell's und mit diesem sucht der Verfasser sich vom Standpunkte des reinen Maxwellianers abzufinden. *Bs.*

Edouard Branly. Elektrischer Widerstand bei der Berührung zweier Metalle [1]. — Durch einfache Versuche wird gezeigt, dafs die Contactfläche zweier Metalle in gewissen Fällen, wie z. B. zwischen Kupfer und Zink, nicht der Sitz merklicher Uebergangswiderstände ist, während für andere Paare, wie Blei und Aluminium, Blei und Eisen, Zinn und Aluminium, Zinn und Eisen, Wismuth und Eisen, Wismuth und Aluminium u. s. w., ein solcher Berührungswiderstand auftritt, der von der Natur der Metalle abhängt und aufserdem mit der Zeit veränderlich ist. Aufserdem hängt der Widerstand stark ab von dem Druck auf die Reibungsfläche. Dieser Uebergangswiderstand wird nun sehr stark durch Erschütterungen und durch an der Berührungsfläche überspringende Funken geändert. Einige Druckfehler der Abhandlung werden auf S. 953 desselben Bandes richtig gestellt. *Bs.*

Jules Garnier. Wirkung eines elektrischen Stromes auf eine Reihe von Schwefelmetallen im Schmelzflufs [2]. — Verfasser zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1. Der in bei Luftabschlufs geschmolzenen Schwefelmetallen befindliche Schwefel wird durch den Strom zur Anode geführt, wo sich, falls als Elektrodenmaterial Kohle fungirt, Schwefelkohlenstoff bildet. 2. In einem Gemisch geschmolzener Sulfide, die bei Luftabschlufs elektrolysirt werden, bleibt die Leitfähigkeit im Gemisch überall gleichmäfsig, steigt aber allmählich immer mehr an, indem immer mehr Schwefel entfernt wird. *Bs.*

Margeret E. Maltby. Methode zur Bestimmung grofser elektrolytischer Widerstände [3]. — Nachdem im Abschnitt 1 die Schwierigkeiten der Messung grofser elektrolytischer Widerstände erörtert sind, wird in Abschnitt 2 das Princip der Methode beschrieben, das auf Anwendung der von Nernst zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten angegebenen Brückenanordnung beruht, lediglich mit dem Unterschiede, dafs hier die Widerstände in den Mefszweigen die Hauptsache bilden und die Condensatoren nur zur Ausgleichung elektrostatischer Einwirkungen dienen, während bei Nernst die Widerstände lediglich zur Compensation der

[1]) Compt. rend. 120, 869—872. — [2]) Daselbst, S. 184—185. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 133—158.

galvanischen Leitfähigkeit dienen und die Condensatoren den eigentlichen Meſsapparat für die Dielektricitätsconstanten bilden. Abschnitt 3 ist eingehender Beschreibung der Apparate gewidmet und enthält: 1. Inductionsapparat und Element. 2. Die Widerstände. 3. Zwei variirbare Condensatoren. 4. Widerstandsgefäſse für die zu untersuchenden Flüssigkeiten. 5. Telephon oder Elektrometer. Abschnitt 4 umfaſst die Versuchsanordnung, 5 die Fehlerquellen, 6 die Messungen, 7 die Leitfähigkeit des benutzten Wassers, 8 Versuche bei der kritischen Temperatur, 9 einige Versuche mit dem Hankel'schen Elektrometer. *Bs.*

F. Kohlrausch und A. Heydweiller. Ueber Widerstandsänderungen von Lösungen durch constante elektrische Ströme [1]). — Der Widerstand auch des reinsten Wassers wird durch constante Ströme rasch vermindert. Bei schlechtem Leitfähigkeitswasser, also sehr verdünnten Lösungen, sind diese Aenderungen erheblicher; häufig hörte die Leitfähigkeitszunahme schlieſslich auf und schlug in eine starke Abnahme um. Die Erklärung der Erscheinungen ist die folgende: Zunächst werden die gelösten Salze durch Elektrolyse in freie Säure am anodischen, freie Base am kathodischen Ende gespalten. Die dadurch auftretenden Wasserstoff- und Hydroxylionen übernehmen die Leitung und bedingen ihrer höheren Beweglichkeit entsprechend eine Widerstandsabnahme im Trog. Weiterhin aber werden bei Vermeidung von Strömungen in der Flüssigkeit Säure und Base schlieſslich fast völlig an den Elektroden angehäuft, während sich im Innern reines Wasser bildet. Auch für das reinste Wasser wird eine Erklärung versucht. *Bs.*

G. Tammann. Ueber den Einfluſs des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen [2]). — Das elektrische Leitvermögen einer Lösung ist proportional der Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit und umgekehrt proportional der Ionenreibung. Wird nun der äuſsere Druck erhöht, so wird 1. das Volumen der Lösung verkleinert, und hierdurch die Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit vermehrt; 2. wird die *Viscosität* und damit die *Ionenreibung* verändert und 3. wird dadurch der *Dissociationsgrad* des gelösten Stoffes beeinfluſst. Um also den Gesammteinfluſs des Druckes — die Summe dieser verschiedenen Effecte — auf das Leitvermögen kennen zu lernen, müssen die drei verschiedenen Wirkungen zunächst gesondert studirt werden. Der Einfluſs des Druckes auf die Viscosität der Lösungen ist klargelegt durch

[1]) Wiedem. Ann. 54, 385—395. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 725—736.

Untersuchungen von R. Cohen [1]); ebenso ist man bereits orientirt über die Aenderungen der Volumina von Lösungen mit dem Druck durch die Untersuchungen des Verfassers [2]). Der Einflufs des Druckes auf den Dissociationsgrad des gelösten Körpers läfst sich schliefslich feststellen aus der Beziehung

$$\frac{\partial \log nat\, k}{\partial p} = - \frac{\varDelta v}{1000 RT},$$

in der $\varDelta v$ die Volumenänderung bedeutet, die durch Dissociation eines Grammmolekels der gelösten Substanz eintritt, während k die Dissociationsconstante darstellt. Berücksichtigt man nun die drei verschiedenen Druckwirkungen gleichzeitig, so kann man allgemein den Verlauf der Curven, die den procentischen Druckeinflufs auf Leitvermögen in Abhängigkeit von der Concentration angeben, für verschieden stark dissociirte Elektrolyte feststellen. Man gelangt dabei zu drei verschiedenen Curventypen, je nachdem es sich um starke, mittlere oder schwache Elektrolyten handelt. Wie diese Typen zu Stande kommen, wird vom Verfasser eingehend besprochen. Im zweiten Theil der vorliegenden Untersuchung beschäftigt sich der Verfasser damit, die *Abhängigkeit des Binnendruckes einer Lösung von der Concentration* aus dem Einflufs des Druckes auf das Leitvermögen zu erschliefsen. Unter gewissen einschränkenden Bedingungen läfst sich die Beziehung

$$\frac{\partial K}{\partial m} = \frac{\dfrac{\partial \dfrac{\partial q}{\partial p}}{\partial m}}{\dfrac{\partial^2 q}{\partial p^2}}$$

ableiten, in der $\frac{\partial K}{\partial m}$ die Aenderung des Binnendruckes (K) nach der Concentration (m), $\frac{\partial q}{\partial p}$ die Aenderung des „procentischen Druckeinflusses q" mit dem Aufsendruck p bedeuten. Diese Formel wird eingehend discutirt und an älteren Beobachtungen geprüft; bezüglich der Einzelheiten mufs jedoch auf das Original verwiesen werden. *Kpl.*

W. C. Dampier Whetham. Ueber die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen [3]). — Um die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen festzustellen, hatte der Verfasser bereits früher das zeitliche Fortschreiten der Grenzschicht zwischen einer Lösung

[1]) JB. f. 1892, S. 234. — [2]) Dieser JB., S. 90. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 182—187.

mit gefärbtem Ion und einer farblosen Lösung beobachtet. Eine weitere Ausbildung hatte diese — wegen der nothwendigen Färbung des zu messenden Ions nur in beschränktem Maſse anwendbare — Methode erfahren, als Oliver Lodge das Fortschreiten der Ionen durch die Bildung eines Niederschlages in Gallerten sichtbar machte. Dies Verfahren zeigt aber den Uebelstand, daſs durch den Niederschlag dauernd ein Theil des Elektrolyten entfernt wird, so daſs der Widerstand wächst. Deswegen verfährt der Verfasser so, daſs er der Lösung, die das zu messende Ion enthält (z. B. $BaCl_2$), eine zweite Lösung gegenüberstellt, die nur *geringe* Mengen des *fällenden* Ions enthält (z. B. $NaCl$ + wenig Na_2SO_4), so daſs der Fortschritt der Ionen erkennbar bleibt, ohne daſs die Lösung an Ionen verarmt. Natürlich befinden sich die Lösungen alle in Gallerten, deren geringer Einfluſs auf die Wanderungsgeschwindigkeit durch Bestimmung dieses Werthes für Cr_2O_7 festgestellt werden konnte. — Der benutzte Apparat bestand aus zwei gleichweiten Verticalrohren mit den Elektroden, die durch ein engeres, zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr in Verbindung standen. In der folgenden Tabelle sind die vom Verfasser gefundenen Werthe nebst den nach der Kohlrausch'schen Theorie ermittelten zusammengestellt.

Name des Ions	Spec. Ionengeschwindigkeit in cm/sec.		Beobachter
	berechnet nach Kohlrausch's Theorie	direkt beobachtet	
Wasserstoff (in Chloriden) . . .	0,002 8	0,002 6	O. J. Lodge
„ (in Acetaten)	0,000 048	0,000 065	W. C. D. Whetham
Kupfer	—	0,000 31	W. C. D. Whetham
*Bichromat*gruppe (Cr_2O_7)	0,000 47	0,000 47	W. C. D. Whetham
Baryum	0,000 37	0,000 39	W. C. D. Whetham
Calcium	0,000 29	0,000 35	W. C. D. Whetham
Silber	0,000 46	0,000 49	W. C. D. Whetham
*Sulfat*gruppe (SO_4)	0,000 49	0,000 45	W. C. D. Whetham
Kobalt in alkoholischem $CoCl_2$.	—	0,000 022	W. C. D. Whetham
Kobalt in alkoholischem $Co(NO_3)_2$	—	0,000 044	W. C. D. Whetham
Chlor in alkoholischem $CoCl_2$ . .	—	0,000 026	W. C. D. Whetham
NO_3 in alkoholischem $Co(NO_3)_2$	—	0,000 035	W. C. D. Whetham

Die Geschwindigkeit des *Acetations* mit Hülfe von Eisenlösung als Indicator zu ermitteln, gelang nicht. *Kpl.*

E. Warburg. Ueber elektrische Leitung und Convection in schwach leitenden, verdünnten Lösungen [1]). — Sehr schlecht leitende Flüssigkeiten, wie Xylol, Benzol, Terpentinöl, fette Oele u. s. w. zeigen hohen, elektrischen Potentialgefällen gegenüber ein vom Ohm'schen Gesetz abweichendes Verhalten, während für Potentialgefälle bis zu 4 Volt pro Millimeter etwa das Ohm'sche Gesetz erfüllt ist. Aufserdem spielt in diesen Flüssigkeiten schon die elektrische Convection, d. h. die Ueberführung suspendirter Theilchen, eine grofse Rolle. Es wurden Anilin, Amylalkohol und Xylol-Anilin-Mischungen untersucht, wobei sich ergab, dafs in diesen Fällen die Erscheinungen, zu denen auch zeitliche und örtliche Aenderungen der Leitfähigkeit gehören, sich unter der Annahme, dafs man es mit verdünnten Lösungen von Elektrolyten zu thun habe, erklären lassen. Versuche, in denen kleine Rädchen mit Spitzen wie durch den elektrischen Wind gedreht wurden, ergaben, dafs die Flüssigkeit stets nach Stellen kleinerer elektrischer Leitfähigkeit getrieben wird. Es werden schliefslich die von Kohlrausch und Heydweiller durch Stromeinflufs bewirkte Leitfähigkeitsänderung des destillirten Wassers, H. Hertz' elektrische Reinigung von Benzol und ähnliche Erscheinungen erörtert. *Bs.*

A. E. Baur. Bestimmung einiger Leitfähigkeiten [2]). — Die Arbeit enthält Zahlenangaben über die Leitfähigkeit einiger von Thiele dargestellten Tetrazolverbindungen und zwar Tetrazol, Amidotetrazolsäure, Azotetrazolnatrium und Amidotetrazolnatrium, ferner die Ionengeschwindigkeiten von Rubidium und Cäsium aus den Perchloraten, sowie anhangsweise Messungen an Kaliumperchlorat und Permanganat. *Bs.*

Fr. Swarts. Einige Betrachtungen über elektrische Leitfähigkeitscurven [3]). — Der Verfasser knüpft an eine Formel an, welche Ostwald *vor* Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissociation für die Beziehungen zwischen Molekularvolumen oder Verdünnung und Leitfähigkeit organischer Säuren gegeben hatte, und leitet auf dem Wege von im übrigen rein mathematischen Betrachtungen eine Uebergangsbedingung für die Unterscheidung starker und schwacher Säuren ab. Von chemischem Interesse ist besonders der Hinweis auf die sehr stark sauren Eigenschaften der Dichlorfluoressigsäure, welche an Stärke der organischen Chlorwasserstoffsäure gleichkommt und sich damit als die bisher

[1]) Wiedem. Ann. 54, 396—433. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 183—184. — [3]) Daselbst 16, 118—124.

stärkste organische Säure erweist. Zahlreiche Druck- und Rechenfehler der Arbeit werden auf Seite 565 desselben Bandes corrigirt.
Bs.

Emil Franke. Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit von Salzen und Säuren in wässeriger Lösung [1]). — Die Arbeit zerfällt in zwei Theile, von denen der erste über die elektrische Leitfähigkeit einiger anorgánischer Salze in wässeriger Lösung handelt. Hier werden Leitfähigkeitsmessungen folgender, in Aequivalenten angegebenen Substanzen gegeben: 1. *Thallosalze*: $TlCl$, $TlBr$, $TlFl$, $TlNO_3$, $TlClO_3$, $TlBrO_3$, $TlJO_3$, $TlClO_4$, TlH_2PO_4, $\frac{1}{2}Tl_2HAsO_4$, $\frac{1}{3}Tl_3PO_4$, $\frac{1}{3}Tl_3AsO_4$, $\frac{1}{2}Tl_2SO_4$, $\frac{1}{2}Tl_2S_2O_6$, $\frac{1}{2}Tl_2SeO_4$, $\frac{1}{2}Tl_2SeO_3$, $\frac{1}{2}Tl_2CO_3$. 2. *Blei-*, *Nickel-*, *Kobalt- und Kupfersalze*: $\frac{1}{2}PbCl_2$, $\frac{1}{2}Pb(NO_3)_2$, $\frac{1}{2}NiCl_2$, $\frac{1}{2}CoCl_2$, $\frac{1}{2}Ni(NO_3)_2$, $\frac{1}{2}Co(NO_3)_2$, $\frac{1}{2}NiSO_4$, $\frac{1}{2}CoSO_4$, $\frac{1}{2}Cu(NO_3)_2$. 3. *Permanganate*: $AgMnO_4$, $NaMnO_4$, $KMnO_4$, $LiMnO_4$, $\frac{1}{2}SrMnO_4$, $\frac{1}{2}CaMn_4$, $\frac{1}{2}BaMnO_4$ und die freie $HMnO_4$. Im zweiten Theile der Arbeit werden die Affinitätsgröfsen einbasischer gesättigter Fettsäuren bestimmt. Es ergaben sich die folgenden Constanten $K = 100\,k$.

Säure	K	Säure	K
Ameisensäure	0,0214	Capronsäure	0,001 38
Essigsäure	0,001 80	Isobutylessigsäure	0,001 45
Propionsäure	0,001 34	Diäthylessigsäure	0,001 89
Norm. Buttersäure	0,001 52	Heptylsäure	0,001 31
Isobuttersäure	0,001 43	Caprylsäure	0,001 44
Norm. Valeriansäure	0,001 50	Pelargonsäure	0,001 12
Isovaleriansäure	0,001 67		

Regelmäfsigkeiten der K-Werthe ergaben sich daraus nicht. Im Anschlufs an diese Untersuchungen werden schliefslich K-Werthe für eine Anzahl der Hippursäure verwandter Säuren mitgetheilt:

Säure	K	Säure	K
o-Tolursäure	0,0193	Phenacetursäure	0,0202
m-Tolursäure	0,0210	Benzoylalanin	0,0196
p-Tolursäure	0,0200	Benzoylsarkosin	0,0505
o-Alanintolursäure	0,0165	Anisursäure	0,0162
p-Alanintolursäure	0,0169		

Bs.

Paul Schoop. Ueber den Widerstand von galvanischen Elementen [2]). — Wie Verfasser fand, ist der Widerstand eines entladenen Accumulators im Allgemeinen gröfser als der eines geladenen. Bleibt das entladene Element bei geöffnetem Stromkreis stehen, dann nimmt der Widerstand derselben fortwährend

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 463—492. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 42—44.

zu. Verfasser erklärt diese Widerstandserhöhung mit der Bildung von Bleisulfat. Wie sich aus den Messungen des Verfassers ergiebt, schwankt der Widerstand eines Elementes beim Entladen und besitzt das Element den kleinsten Widerstand, wenn es zur Hälfte entladen ist. Nachher steigt der Widerstand wieder an und erreicht etwa den 17 fachen Werth des Minimums. Wie Verfasser hervorhebt, gilt dies nur unter der Voraussetzung, dafs die elektromotorische Kraft des Secundärelementes während der ganzen Dauer der Entladung constant bleibt. *Op.*

Gin und Leleux. Ueber den elektrischen Widerstand von Zuckerlösungen [1]. — Die Verfasser haben das Leitvermögen von Saccharose in destillirtem Wasser untersucht. Dasselbe erweist sich von der Concentration nach einer parabolischen Function abhängig und zeigt ein Maximum in etwa $^{1}/_{10}$-normaler Lösung. Weiterhin wurde die Abhängigkeit von der Temperatur und von der Stromdichte untersucht, die letztere Abhängigkeit scheint darauf hinzuweisen, dafs hier Störungen vorliegen oder nicht rein elektrolytische Erscheinungen zur Beobachtung gelangen. *Bs.*

St. v. Lasczynski. Ueber die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton [2]. — Es seien kurz die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen gegeben, V = Verdünnung in Litern, μ = molekulare Leitfähigkeit. Temperatur stets 18° C.

Jodkalium

V	μ
144,7	109,35
289,4	120,4
578,8	136,2
1157,6	145,8
2315,2	153,2

Rhodannatrium

V	μ
6,25	26,8
12,5	34,5
25	44,6
50	55,2
100	69,0
200	84,4
810	117,5
1620	132,9
3240	155,1
6480	178,9

Chlorlithium

V	μ
12,44	4,58
24,88	6,61
49,76	9,40
99,52	12,9

Rhodanammonium

V	μ
1,45	14,6
2,90	16,3
5,8	18,5
11,6	21,6
23,2	25,6

Silbernitrat

V	μ
143,9	13,3
287,8	14,7
575,6	16,5

Rhodankalium

V	μ
2,04	24,4
4,08	34,5
8,16	44,2
16,32	55,1
32,64	66,6

Quecksilberchlorid

V	μ
2,26	0,075
4,52	0,149
9,04	0,279
18,08	0,476
36,16	0,734

Eine wesentliche Berichtigung zu dieser Arbeit vom gleichen Verfasser findet sich Zeitschr. Elektrochem. 2, 214—215.

[1] Compt. rend. 120, 917—920. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 2, 55—57.

Es folgen noch Bemerkungen über die Elektrolyse der untersuchten Lösungen. *Bs.*

Carlo Cattaneo. Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln [1]). — Im Anschlufs an frühere Untersuchungen [2]) bestimmt Verfasser die Leitfähigkeit von Quecksilberjodid in Aethyl-, Amyl- und Methylalkohol, in Aceton, Aether und Essigsäure, der Chloride von Gold und Platin in Wasser, Alkohol und Aether, von Ammonium-, Baryum- und Zinkjodid, von Natrium-, Ammonium-, Baryum-, Zink- und Quecksilberbromid, von Lithiumchlorid in Alkohol und Wasser. Die Resultate sind in Tabellen niedergelegt. Der Verfasser kommt zu folgenden Resultaten: Im Allgemeinen ist die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen in Wasser gröfser als die der entsprechenden Lösungen in Alkohol, diese wieder gröfser als die in Glycerin und noch gröfser als in Aether. Bei allen Lösungen in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Glycerin und Aceton wächst die Leitfähigkeit nicht proportional der Concentration, sondern langsamer. Die molekulare Leitfähigkeit wächst in wässerigen Lösungen mit der Verdünnung, in Glycerin fällt sie. Im Allgemeinen ist der Temperaturcoëfficient in wässerigen Lösungen gröfser als in alkoholischen; in Aether besitzt er gleiche Gröfsenordnung, doch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Bei sonst gleichen Bedingungen beeinflufst das Lösungsmittel die Leitfähigkeit sehr stark, ohne dafs es gelingt, eine Beziehung zu finden zwischen den specifischen Eigenschaften des Lösungsmittels und der Leitfähigkeit der Salze. Es ergiebt sich, dafs, wie schon Vollmer [3]) für andere Salze gefunden, bei Quecksilberjodid die molekulare Leitfähigkeit in Methylalkohol gröfser als in Aethylalkohol ist und dafs sie mit zunehmender Verdünnung wächst. Das elektrolytische Verdünnungsgesetz gilt für die untersuchten Lösungen nicht. Auch die Angabe Vollmer's, dafs mit zunehmendem Molekulargewicht des Lösungsmittels der Grenzwerth der Leitfähigkeit kleiner werde, kann Verfasser bestätigen. Das Verhältnifs der molekularen Leitfähigkeit von Salzen mit gleichem Anion ist vom Lösungsmittel abhängig, so dafs auch das Verhältnifs der Ionengeschwindigkeiten sich mit ihm ändert. Beziehungen zwischen der molekularen Leitfähigkeit und sonstigen physikalischen Eigenschaften — innere Reibung und Dielektricitätsconstante — konnte Verfasser nicht feststellen. *Op.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 63—70, 73—77. — [2]) JB. f. 1893, S. 190. — [3]) JB. f. 1892, S. 431.

Elektromotorische Kräfte.

A. Raps. Ueber einen neuen Compensationsapparat[1]). — Für die schnelle Ausführung elektrischer Präcisionsmessungen für elektromotorische Kräfte und Stromstärken sind besondere Apparate, sogenannte Compensationsapparate, construirt worden. Vorliegende Arbeit bietet nun die genaue Beschreibung eines solchen vom Verfasser für die Firma Siemens u. Halske ausgearbeiteten Compensationsapparates, dessen Beschreibung natürlich im Auszuge und zumal ohne Figuren sich nicht wiedergeben läfst. *Bs.*

James Dewar und J. A. Flemming. Thermoelektrische Kräfte von Metallen und Legirungen bei den Temperaturen vom Siedepunkt des Wassers bis zum Siedepunkt der flüssigen Luft[2]). — Die untersuchten Metalle waren Drahtstücke von etwa 50 cm Länge, an deren Enden Bleidrähte angeschmolzen waren. Die eine Löthstelle wurde durch Eintauchen in schmelzendes Eis constant auf 0° gehalten. Die zweite Löthstelle steht in inniger Berührung mit der Innenwand eines Kupfercylinders, an dessen Aufsenseite die Vorrichtung zum Messen der Temperatur angebracht ist. Der Kupfercylinder ruht in einem gröfseren, der mit Paraffin ausgegossen ist. Wegen der schlechten Wärmeleitung des Paraffins fällt die Temperatur des inneren Kupfercylinders und der damit in Berührung stehenden Löthstelle nur langsam, wenn man den grofsen Kupfercylinder durch gröfsere Mengen comprimirter Luft auf etwa — 200° bringt. Die Temperaturabnahme wurde durch die Widerstandsänderung eines Patindrahtes gemessen, der auf der Aufsenseite des Kupfercylinders angebracht war. Durch Vorversuche hatte sich ergeben, dafs die Löthstelle fast genau die gleiche Temperatur besitzt. Die Messung der thermoelektrischen Kraft geschah nach der Compensationsmethode und die Verfasser haben eine derartige Einrichtung getroffen, dafs sie mit Hülfe eines Umschalters am gleichen Galvanometer Temperatur und die zugehörige elektromotorische Kraft messen können. Die Temperaturen sind nicht in absoluten Graden angegeben, sondern in einer besonderen Scala, bei der ein reiner Normalplatindraht stets die gleiche Temperaturzunahme erfährt. In zahlreichen Tabellen und Curven sind die Resultate der Untersuchung niedergelegt, deren Discussion in einer späteren Veröffentlichung gebracht werden soll. *Op.*

---

[1]) Wiedem. Ann. 55, 737—744. — [2]) Phil. Mag. 40, 45—119.

A. Schmidt. Ueber die Gülcher'sche Thermosäule als Stromquelle für Laboratorien[1]). — Die Gülcher'sche Thermosäule besteht aus 66 Elementen, deren positive Elektroden aus dünnnen Argentanröhrchen gebildet werden, an deren oberem Ende kleine Specksteinbrenner angeschraubt sind. Die positiven Elektroden dienen zugleich als Brenner, das Gas wird denselben mit Luft gemischt zugeführt und verbrennt beim Ausströmen mit blauer, nicht russender Flamme innerhalb eines aus Stahl gebildeten Ringes, der sich über den Brennern befindet. Um diesen Ring, der durch die Flamme erwärmt wird, ist die negative Elektrode gegossen, welche aus einer Antimonlegirung besteht. Der Stahlring ist durch vier angelöthete Streifen mit dem unter ihm befindlichen Brenner verbunden, das so gebildete Element ist mit den übrigen hinter einander geschaltet. Nach dem Anzünden liefert die Säule in 8 bis 10 Minuten eine constante elektromotorische Kraft von 4 Volt, welche sich nicht mefsbar verändert, auch wenn die Säule längere Zeit in Gebrauch steht. Der Gasdruck darf 50 mm Wassersäule nicht überschreiten, da sonst die Elemente überhitzt und zerstört werden. Die Säule hat einen inneren Widerstand von 0,65 Ohm und giebt daher bei gleichem äufseren Widerstand einen Strom von 3 Amp. Die Betriebskosten der Säule betragen pro Stunde nur etwa $2^1/_2$ bis 3 Pfennige. *Op.*

Désiré Korda. Thermochemisches Kohleelement[2]). — Es wird gezeigt, dafs Kohle unter gewissen Umständen in geschmolzenen Salzen elektromotorisch wirksam sein kann, wobei Superoxyde als Depolarisatoren gebraucht werden können. *Bs.*

C. P. Shrewsbury, F. L. Marshall, J. Cooper und J. L. Dobell. Verbesserungen in elektrischen Batterien[3]). — Der Strom wird durch die Oxydation von Kohle in geschmolzenem Salpeter geliefert. Ein rechtwinkliges eisernes Gefäfs wird durch eiserne Zwischenwände, die vom Boden aufsteigen und bis nahe unter die Oberfläche des geschmolzenen Nitrats reichen, in Kammern getheilt. Kohleplatten sind an einem isolirten Deckel befestigt und werden zwischen die Eisenplatten in die Flüssigkeit gesenkt. Am Ende des Gefäfses befinden sich keine Kohleplatten. Hier wird durch die Wärme des geschmolzenen Nitrats in einem besonderen Gefäfs Salpetersäure verdampft und der Dampf wird in die geschmolzene Masse geleitet, wobei der Salpeter regenerirt

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 219—220. — [2]) Compt. rend. **120**, 615—618. — [3]) Engl. Pat. Nr. 12483; Chem. Soc. Ind. J. **14**, 974.

und gleichzeitig die Schmelze durch den wie in einem Injector wirkenden Dampf in Circulation versetzt wird. *Op.*

W. Ostwald. Ueber den Ort der elektromotorischen Kraft in der Volta'schen Kette[1]). — Eine gewöhnliche Volta'sche Kette enthält stets zwei metallische und einen elektrolytischen Leiter und es war von jeher die Frage, an welcher der Berührungsstellen, ob zwischen Metall und Metall oder zwischen Metall und Elektrolyt, die elektromotorische Kraft ihren Sitz hat. Volta's Versuche führten ihn schliefslich zu der Anschauung, dafs die Berührungsstelle der beiden Metalle der Sitz der Kraft sei, und der Kampf zwischen dieser Anschauung und der chemischen Theorie der Volta'schen Kette, welche die Berührungsstelle von Metall und Elektrolyt als Sitz der Kraft ansah, hat fast ein Jahrhundert gedauert, ehe eine einigermafsen sichere Entscheidung zwischen beiden Anschauungen möglich war. In überaus interessanter Weise schildert der Vortragende, wie sich im Laufe der Zeit unter der Führung des Energiegesetzes die Gründe für die chemische Theorie mehr und mehr häuften, bis schliefslich die Volta'sche Theorie im Wesentlichen aus dem Felde geschlagen war. Im Referate ist eine Wiedergabe des ganzen Gedankenganges nicht thunlich und sei daher auf den Vortrag selbst verwiesen. *Bs.*

Alfred H. Bucherer. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Elektrolyse[2]). — In vorliegender Abhandlung, die im Wesentlichen ein Auszug aus einer in der „Electrical World“ gleichzeitig veröffentlichten Untersuchung ist, sucht Verfasser zu zeigen, dafs die modernen Theorien der Elektrolyse den Gesetzen der Thermodynamik widersprechen. Nach der Dissociationstheorie des Verfassers besitzen die Ionen keine Ladungen und sind selbst in den verdünntesten Lösungen neben diesen ungeladenen Ionen — wie der Verfasser anzunehmen scheint im Gegensatz zu der modernen Dissociationstheorie — noch ungespaltene Moleküle vorhanden. *Op.*

Alfred H. Bucherer. Eine Theorie der Elektrolyse[3]). — Nach der Theorie des Verfassers sind in den Elektrolyten neben den geladenen Ionen noch ungeladene Atome und Moleküle vorhanden, deren Gleichgewichtszustand durch das Massenwirkungsgesetz bedingt ist. Bei der Elektrolyse wird dieser Gleichgewichtszustand aufgehoben, indem die Dampfspannung der Componenten des Elektrolyten steigt. An den Elektroden werden die Ionen in

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 123—133. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 1, 233—234. — [3]) Daselbst 2, 15—17.

Atome übergeführt. Die Concentrationsänderungen im Elektrolyten sucht Verfasser dadurch zu erklären, dafs diese Atome in Folge des gröfseren Dampfdruckes an der Elektrode mit verschiedener Geschwindigkeit diffundiren. — Die modernen Theorien über die Elektrolyse lassen sich nach dem Verfasser mit dem ersten Gesetz der Thermodynamik nicht vereinigen, weil die Neutralisation der Ladungen unter Absorption von Energie erfolgt, während das Ion in Folge seiner Ladung Arbeit zu leisten im Stande sein müfste. *Op.*

Alfred H. Bucherer. Ueber das Wesen der Elektrolyse [1]. — Ein Fehler der Dissociationstheorie liegt darin, dafs nach ihr mit hohen elektrostatischen Ladungen versehene Atome und Atomgruppen trotz ihrer nach der kinetischen Gastheorie angenommenen Zusammenstöfse sich nicht entladen. Nach der Theorie des Verfassers befinden sich in den Lösungen der Elektrolyte neben den Molekülen derselben ungeladene Moleküle der Bestandtheile in einer vom Massenwirkungsgesetz geforderten entsprechenden Menge, die jedoch so gering ist, dafs sie nicht chemisch nachweisbar sind. Nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ergiebt sich die maximale Arbeit, d. h. die elektromotorische Kraft, die zur Bildung oder Zersetzung einer Verbindung nothwendig ist, aus den Differenzen der Drucke, unter denen die gelösten Stoffe auf einander einwirken und den Partialdrucken, die dem Dissociationsgrad der entstandenen Verbindung entsprechen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit, die die Metalle bei allen Temperaturen und selbst unter Wasser besitzen, wird durch negative Spannung, welche ihre Condensationsgeschwindigkeit steigert, verkleinert; umgekehrt wird durch die positive Spannung ihre Condensationsgeschwindigkeit verringert und damit ihre Verdampfungsgeschwindigkeit vergröfsert. Das Gleiche ist bei den Entladungen aufserhalb der Lösung der Fall, indem bei sehr grofsen Potentialunterschieden in Folge der starken Verdampfung des Metalls Büschelentladungen entstehen. Löst man in Wasser ein Quecksilbersalz, so nimmt die Oberflächenspannung eines darin befindlichen Tropfens Quecksilber in Folge der Wirkung des in Lösung befindlichen Quecksilberdampfes ab. An Stelle des osmotischen Druckes in der Theorie von Nernst setzt Verfasser in seiner Theorie den Sublimationsdruck. *Op.*

A. H. Bucherer. Elektrochemische Vorgänge [2]. — Die von Plank, Ostwald und Nernst auf Grund der elektrisch geladenen

[1] Elektrochem. Zeitschr. 2, 49—54. — [2] Daselbst, S. 217—225.

Ionen und der Lösungstension entwickelte Theorie erkennt Verfasser nicht an, weil sie den chemischen Kräften Attribute der elektrischen beilegt. An Stelle der Lösungstension läſst Verfasser Potentialunterschiede durch die Dampfspannung zu Stande kommen, wobei er sich auf die Untersuchungen von Des Coudres und Barus stützt. Nach Des Coudres erzeugen zwei Quecksilbertropfen, die in Folge ihrer verschiedenen Gröſse verschiedene Oberflächenspannung, d. h. verschiedene Dampfspannung besitzen, wenn sie sich in der Lösung eines Quecksilbersalzes befinden, eine elektromotorische Kraft, die von dem gröſseren Tropfen mit der höheren Dampfspannung zu dem kleineren flieſst. Die elektromotorische Kraft ist durch die Aenderung der Oberflächenenergie bestimmt. Legt man andererseits an zwei Quecksilbermassen, die sich in verdünnter Schwefelsäure befinden, eine Potentialdifferenz, so geräth die Oberflächenenergie in einen Zwangszustand, der einen gleich starken Strom entgegengesetzter Richtung liefert. Das Quecksilber der Kathode zieht sich zusammen, während das der Anode sich ausdehnt. So erklärt Verfasser die Wirkungsweise des Capillarelektrometers. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers wird noch durch die Concentrationsänderungen der Flüssigkeit in der Nähe des Quecksilbers erhöht. Weiter hat Barus beobachtet, daſs gedehntes Metall mit einem nicht gedehnten (resp. comprimirten) in der Lösung eines seiner Salze eine elektromotorische Kraft erzeugt, indem ersteres zur Kathode wird. Der Uebergang des Metalls von der Masse mit höherer Dampfspannung zu der mit niederer läſst sich als eine isotherme Destillation darstellen, indem die dabei geleistete Arbeit in kurzen Zeiträumen dem Logarithmus der beiden Dampfspannungen der Metallflächen proportional ist. Hieraus läſst sich die maximal erreichbare elektromotorische Kraft berechnen. Die Energie des Elementes läſst sich so ohne geladene Ionen und Lösungstension erklären, welch letztere nur eine bestimmte Function der Dampfspannung darstellt. Auf dieser Grundlage leitet Verfasser die Gesetzmäſsigkeiten für Concentrations- und Flüssigkeitsketten ab und versucht die elektrolytische Leitung zu erklären, indem er sie als die Geschwindigkeit (elektrochemische Reactionsgeschwindigkeit) bezeichnet, mit der ein System seinem Gleichgewichtszustande zustrebt. *Op.*

Hans Jahn und Otto Schönrock. Beiträge zur Thermodynamik der galvanischen Polarisation [1]). — Angeregt durch die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 45—71.

Untersuchungen Leblanc's über die galvanische Polarisation haben die Verfasser auf rein thermodynamischer Grundlage und unter der Annahme der elektrolytischen Dissociation, aber sonst frei von Hypothesen folgende Sätze abgeleitet: Die Polarisation in der verdünnten Auflösung einer Basis mufs mit der in einer verdünnten Sauerstoffsäure auftretenden identisch sein. Es werden ferner, wie bei den Säuren, schwache und starke Basen dieselbe Polarisation zeigen, da die freie Energie der Ionen aus der Schlufsformel herausfällt. Aus demselben Grunde wird auch die Polarisation von der Concentration der elektrolytischen Lösung unabhängig sein. Diese thermodynamisch gewonnenen Resultate stimmen mit den experimentellen Befunden Leblanc's überein. Die Verfasser folgern daher, dafs die Werthe für die Polarisation kaum die geeigneten Instanzen abgeben können, um die alte Streitfrage nach der primären oder secundären Wasserzersetzung eindeutig zu lösen. *Bs.*

Im directen Anschlufs an diese Arbeit stellt:

M. Leblanc. Bemerkungen zu Jahn's und Schönrock's Abhandlung: Beiträge zur Thermodynamik der galvanischen Polarisation [1]), eine mifsverstandene Auffassung der beiden genannten Autoren richtig und hält daran fest, dafs die von ihm gegebene Deutung der bei der Elektrolyse auftretenden Gegenkräfte zur Zeit die befriedigendste sei, indem dieselbe ja auch thatsächlich über die lediglich formalen Consequenzen der Thermodynamik hinausführt, welche über den Mechanismus der Polarisation nichts aussagt. *Bs.*

Hans Jahn. Ueber die von der Batterie während der Zersetzung gelöster Elektrolyte zu leistende Arbeit, sowie über die an den Elektroden polarisirter Zersetzungszellen localisirten Wärmetönungen. 1. Mittheilung [2]). — Die vorliegende Abhandlung enthält den ersten Theil des Berichtes über äufserst subtile Versuche, welche die an den einzelnen Orten eines elektrolytischen Stromkreises vor sich gehenden Aenderungen der Gesammtenergie messend verfolgen. Theil I behandelt zunächst den Energieverlust der Batterie während der Elektrolyse. Zu diesem Zwecke ist die Batterie, welche aus vier Warren de la Rue'schen Elementen des Typus: $Ag\,AgCl$, $Zn\,Cl_2\,aq$, Zn bestand, im Inneren eines grofsen Bunsen'schen Eiscalorimeters untergebracht. In gleicher Weise werden die im elektrolytischen Troge insgesammt, als auch an den einzelnen Elektroden auftretenden Wärmetönungen bestimmt.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 740—742. — [2]) Daselbst 18, 398—425.

Die letzten Capitel handeln von der Thermochemie der Ionen und von den Werthen für die anodische Polarisation. *Bs.*

C. Fromme. Ueber die galvanische Polarisation [1]. — Richtigstellung einer gänzlich unwesentlichen Verwechslung, die J. Roszkowsky [2] in seinen Studien über die kathodische Polarisation untergelaufen war. *Bs.*

Ernst Vogel. Ueber die galvanische Polarisation von Nickel, Kobalt und Eisen [3]. — Die in Bezug auf viele andere Metalle, namentlich Platin, Gold, Blei, Quecksilber, Zink, Aluminium, sehr zahlreichen Polarisationsmessungen sucht Vogel für die Metalle der Eisentriade durch Messungen nach der Fuchs'schen Methode zu vervollständigen, welche er mit Recht der Poggendorff'schen Wippenmethode vorzieht. Der Verfasser glaubt aus seinen Versuchen auf die Existenz eines wohldefinirten Polarisationsmaximums schliefsen zu dürfen und stellt seine Versuche als Beweise für die Erreichbarkeit eines solchen hin. *Bs.*

H. Luggin. Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen [4]. — Die von Arons beobachtete Erscheinung, dafs eine Zersetzungszelle durch Zwischenschalten einer sehr dünnen Metallfolie ihren Widerstand nicht merklich ändert, hat dieser durch inneren Ausgleich der Polarisationen an Metall erklären wollen. Auch Versuche von Daniel treten in ihrer Auffassung dieser Anschauung nicht entgegen. Luggin zeigt nunmehr durch Versuche, dafs solche Membranen Poren besitzen, und dafs der Durchgang der Ströme auf diesem Wege erfolgt. Die von Daniel und Arons beobachteten Erscheinungen und Gesetzmäfsigkeiten erklären sich auch auf diesem Wege. *Bs.*

Willy Lietzau. Zur Kenntnifs der Polarisationscapacität des Quecksilbers [5]. — Abgesehen von Versuchen Bouty's, die nicht einwandsfrei sein sollen, lagen bisher Messungen über die Polarisationscapacität des Quecksilbers nicht vor. Der Verfasser hat nun diese Lücke nach einer von Warburg angegebenen Methode auszufüllen gesucht, die darauf beruhte, dafs eine elektrolytische Capacität mit Hülfe eines bekannten Condensators geladen oder entladen wurde. Der Verfasser betont mit Recht, dafs seine allerdings noch sehr der Erweiterung und Ergänzung bedürftigen Versuche zeigen, dafs Bestimmungen von Polarisations-

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 18, 665. — [2] Daselbst 15, 284. — [3] Wiedem. Ann. 55, 610—622. — [4] Daselbst 56, 347—352. — [5] Daselbst 55, 338—360.

capacitäten zur Aufklärung dunkler Punkte im Gebiete der Polarisationserscheinungen werden dienen können. *Bs.*

Bernard Brunhes. Ueber den Einfluſs einer alternirenden elektromotorischen Kraft auf das Capillarelektrometer [1]). — Es wird gezeigt, daſs, wenn man in schneller Folge den Meniskus eines Capillarelektrometers anodisch und kathodisch polarisirt, jedoch so, daſs der Gesammteffect Null ist, dadurch die Einstellung des Elektrometers nicht geändert wird. Dies war allerdings auch zu erwarten. Nur beim Maximum der Oberflächenspannung zeigt sich ein Effect, da hier ja sowohl positive wie negative Beladungen in gleichem Sinne auf die Capillarspannung wirken. *Bs.*

Gouy. Ueber die capillarelektrischen Eigenschaften der verdünnten Schwefelsäure [2]). — Gouy hat Messungen darüber ausgeführt, wie groſs die Oberflächenspannung in verschieden concentrirten Schwefelsäuren bei ihrem Maximalwerthe ist und findet, daſs dieser Maximalwerth um so gröſser ist, je verdünnter man die Schwefelsäure nimmt. Bei sehr concentrirten Säuren lieſs sich der Maximalwerth wegen vorher eintretender Elektrolyse nicht bestimmen. *Bs.*

H. Luggin. Ueber die capillarelektrischen Erscheinungen [3]). — Wird Quecksilber kathodisch polarisirt, so nimmt die Capillarconstante bis zu einem gewissen Polarisationswerthe zu, weiterhin aber wieder ab. In vorliegender Abhandlung zeigt Luggin, daſs dieser Abfall der Lippmann'schen Curve durch den Wasserstoffgehalt der Elektrolyten bedingt ist und daher ausbleibt, wenn man wasserfreie geschmolzene Salze verwendet. Die weiteren Versuche beziehen sich auf wässerige Lösungen und es wurden da zunächst für verschiedene Elektrolyte die Potentialwerthe bestimmt, bei denen das Maximum der Oberflächenspannung eintrat. Auch die Veränderungen der Lippmann'schen Curve bei Verwendung von Lipowitz'scher Legirung an Stelle von Quecksilber im Capillarelektrometer wurden untersucht. Die Beobachtungen widersprechen theilweise der Helmholtz'schen Doppelschichtentheorie und sind auch mit den chemischen Theorien der Erscheinungen nicht verträglich. Jedenfalls scheint es sich bei den capillarelektrischen Effecten um ziemlich complicirte Vorgänge zu handeln. *Bs.*

O. Wiedeburg. Die Gesetze der Oberflächenspannung von

---

[1]) Compt. rend. 120, 613—615. — [2]) Daselbst 121, 765—768. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 677—707.

polarisirtem Quecksilber [1]). — Der Verfasser, welcher früher [2]) eine formale mathematische Behandlung der Polarisationserscheinungen gebracht hat, wendet seine bisher nur für feste Elektroden gebrauchten Anschauungen nunmehr auch auf die Vorgänge von Quecksilberelektroden an, deren Oberflächenspannung ja bekanntlich durch Polarisation geändert wird. Von der Lippmann-Helmholtz'schen Theorie ausgehend, erweisen sich Wiedeburg's modificirte Anschauungen als formal in Uebereinstimmung mit den elektrocapillaren Erscheinungen befindlich. Als wichtigster Satz, welcher aus der Arbeit resultirt, ist wohl der folgende anzusehen: „Der dem Maximum der Oberflächenspannung entsprechende Werth der polarisirenden elektromotorischen Kraft ist nicht, wie im idealen Grenzfalle, genau gleich der natürlichen Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Elektrolyt, sondern unterscheidet sich von letzterem durch ein stets positives, von der Versuchsanordnung abhängiges Zusatzglied.“ *Bs.*

G. Meyer. Ueber die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten [3]). — Der Verfasser sucht zwischen der von Helmholtz stammenden Ladungsstromtheorie und der von Warberg begründeten Leitungsstromtheorie der capillarelektrischen Phänomene zu entscheiden. Er faſst die Resultate dieser Untersuchung folgendermaſsen zusammen: 1. Die elektromotorische Kraft eines Elementes, bestehend aus zwei Metallamalgamen und zwei Flüssigkeiten, $M_1 | F_1 | F_2 | M_2$, läſst sich nicht darstellen durch die Differenz der elektromotorischen Kräfte, welche M_1 in F_1 und M_1 in F_2 bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiren. 2. Eine innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler genaue Darstellung wird erreicht durch die Hinzufügung einer Zusatzkraft e_3, welche gleich ist der Potentialdifferenz zwischen zwei aus M_1 und M_2 gebildeten Tropfelektroden, die in F_1 bezw. in F_2 spielen. 3. Die erstere Darstellungsweise, zu deren Begründung die Ladungsstromtheorie des Capillarelektrometers herangezogen ist, giebt nur dann einen angenäherten Werth der elektromotorischen Kraft, wenn e_3 nahe gleich Null ist, während sonst Abweichungen bis zu 0,4 Volt vorkommen. Die zweite von der Leitungsstromtheorie des Capillarelektrometers geforderte ist in allen untersuchten Fällen als zutreffend befunden; die gröſste Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung

[1]) Wiedem. Ann. 54, 64—83. — [2]) JB. f. 1894, S. 248. — [3]) Wiedem. Ann. 56, 680—699.

beträgt 0,05 Volt. 4. Die Leitungsstromtheorie des Capillarelektrometers wird danach den Thatsachen besser gerecht, als die Ladungsstromtheorie. *Bs.*

G. W. Coggeshall. Ueber die Constanz der Calomelelektrode[1]). — Der Verfasser hat sich der Aufgabe unterzogen, Constanz und Reproducirbarkeit, wie die elektrischen Eigenschaften der von Ostwald angegebenen Normalelektrode, Quecksilber mit Mercurochlorid überschüttet in Chlorkaliumlösung, zu studiren. Es werden einerseits Elektroden, die aus reinsten Chemikalien hergestellt waren, andererseits auch solche mit bekannten Mengen von Verunreinigungen untersucht. Die Arbeit gliedert sich in die Abschnitte: Apparat und Meſsmethode, Elektroden, Bestimmung der besten Form, Constanz und Reproducirbarkeit derselben, Einfluſs von Verunreinigungen, gewöhnliche Elektroden, Einfluſs der Temperatur, absoluter Werth der elektromotorischen Kraft. Als bemerkenswerthe Folgerungen ergeben sich: Bei Anwendung wohl gereinigter Chemikalien und einer Vorkehrung gegen Erschütterungswirkungen (es wurde reiner Quarzsand ziemlich hoch auf die Elektroden geschichtet), sind ohne Mühe Normal-Quecksilber-Calomel-Elektroden herstellbar, deren elektromotorische Kraft von dem Normalwerthe um nicht mehr als 0,0008 Volt abweicht und dies mit auſserordentlicher Constanz. Solche Normalelektroden, deren Constanz von der Gröſse der Quecksilberoberfläche unabhängig ist, erreichen ihren constanten Werth binnen spätestens drei Tagen. Verunreinigungen üben nur wenig Einfluſs aus, doch können ohne Rücksichtnahme auf die Temperatur Normalelektroden nur bis auf 0,001 bis 0,002 Volt als constant betrachtet werden. Der Temperaturcoëfficient einer Quecksilber-Calomel-normal-Chlorkalium-Elektrode ist zwischen 10 und 30° $+ 0{,}000675 - 0{,}000001\,(t - 15)$. Nach Temperaturwechseln erreicht die Elektrode ihren Werth in wenigen Stunden. *Bs.*

O. F. Tower. Studien über Superoxydelektroden[2]). — Der Verfasser hat versucht, eine neue Elektrode zu finden, welche $\bar{O}\bar{H}$-Ionen liefert und hierzu die Superoxyde als Elektrodenmaterial gewählt. Von den Superoxyden PbO_2, MnO_2, Ag_2O_2 und Tl_2O_3 hat sich nur das Mangansuperoxyd als Elektrode bewährt. Die mit der Elektrode erhaltenen Potentialunterschiede entsprechen der Formel:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 62—86. — [2]) Daselbst 18, 17—50.

$$\pi = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_m C_{H'}^4}{C_{m'} C_H^4}$$

für saure Lösungen, der Formel:

$$\pi = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_O^2}{C_{O'}^4}$$

für alkalische Lösungen, wo die C_m den Manganionen, C_H den Wasserstoffionen, C_O den $\overline{OH}$-Ionen entsprechen. Wenn man in der ersten Formel aufser C_H die Concentrationen kennt, so läfst sich C_H bestimmen und damit der Dissociationsgrad einer Säure, was zur Bestimmung des Säure-Dissociationsgrades der sauren Salze von zweibasischen organischen Säuren benutzt wurde. *Bs.*

J. L. R. Morgan. Die Bestimmung von Cyanionen auf elektrochemischem Wege[1]). — Der Verfasser hatte sich zunächst gedacht, dafs die Dissociation des Kaliumsilbercyanides nach dem Schema:

$$KAg(CN)_2 = \overset{+}{K} + \overline{Ag(CN)_2}$$

und weiter gehend:

$$\overset{+}{K} + Ag(\overline{C}N)_2 = \overset{+}{K} + \overset{+}{Ag} + 2.\overline{CN}$$

verlaufe, wonach die Concentration der Cyanionen stets doppelt so grofs wie die Ag-ionen-Concentration und deshalb direct durch Messung einer Silberionen-Concentrationskette bestimmbar sei. Es zeigt sich aber, dafs wegen der geringen Dissociation des Cyansilbers diese Proportionalität nichts weniger als erfüllt ist. Trotzdem liefs sich unter Zuhülfenahme von Leitfähigkeitsmengen eine Interpolationstafel aufstellen, welche die Concentrationsbestimmung der Cyanionen aus Silbersalzconcentrationsketten ermöglichte. Dieselbe reicht bis zu Concentrationen von ca. $^1/_{10000}$ normal aus. Die Dissociationsconstante der Blausäure ergiebt sich zu $2,6 . 10^{-8}$; Salze von ähnlichem Typus, wie das Kaliumsilbercyanid, dissociiren in analoger Weise, z. B. $K_2Ni(CN)_4$. Erheblich geringere CN-Ionenconcentrationen, als diese Salze, weisen die Ferrocyanide auf. Der Werth für die Löslichkeit des Cyansilbers ergiebt sich für eine Temperatur von $17,5^0$ zu $3,17 . 10^{-7}$. *Bs.*

Primärelemente.

Kasankin. Ueber die elektromotorische Kraft einiger galvanischer Elemente[2]). — Von dem Gedanken ausgehend, dafs die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 513—535. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 276—320 (Phys. Abth.).

Gröfse des elektrolytischen Lösungsdruckes eines Metalls von dem Lösungsmittel abhängt, untersuchte Verfasser die elektromotorische Kraft von Elementen, deren Elektroden aus gleichem Metall bestanden und die als Elektrolyte Wasser und Amylalkohol oder die Salzlösungen der betreffenden Metalle in diesen beiden Lösungsmitteln enthielten. Die Messungen wurden mittelst eines Lippmann'schen Elektrometers und eines Rheostatenkastens ausgeführt. Als Normalelement diente ein Daniell. Die untersuchten Elemente hatten die zweckmäfsige Form eines N, um die Vermischung zu verhindern. Als Elektroden dienten Stäbchen, resp. Bleche aus Zink, Kupfer, Kobalt, Cadmium, Silber, Platin und Zinn, welche auf übliche Weise gleich vorbereitet waren. Die Versuche mit Aluminium- und Nickelelektroden mifslangen. Die Elemente blieben nach der ersten Messung durch einen geringen Widerstand geschlossen. Die Messungen wurden bis auf drei Tage ausgedehnt. 1. Die Elemente aus Metall-Wasser-Amylalkohol-Metall gaben bedeutende elektromotorische Kräfte, im Mittel 0,3 Volt, deren Gröfsen sehr schwankten. Für jedes einzelne Element dieser Reihe hatte die elektromotorische Kraft einen zwar schwankenden Werth, aber immer von demselben Zeichen, und zwar ging der Strom im Element vom Wasser zum Alkohol bei Elektroden aus Cd, Sn, Zn und Co, in umgekehrter Richtung bei Cu-, Ag- und Pt-Elektroden. Nach der Gröfse der elektromotorischen Kräfte bilden diese Metalle die folgende Reihe: + Zn, Co, Cd, Sn, Cu, Pt, Ag —. 2. Die Elemente des Typus Metall-wässerige Salzlösung-Amylalkohol-Metall und Metall-Wasser-alkoholische Salzlösung-Metall geben in den meisten Fällen eine geringere elektromotorische Kraft, als diejenigen mit reinen Lösungsmitteln. Die Elemente mit der wässerigen Salzlösung geben eine abnehmende elektromotorische Kraft mit steigender Concentration der Lösung; ausgenommen sind Kobalt- und Zinksalzlösungen. Mit der Zeit wächst die elektromotorische Kraft der Elemente, nur in dem $CuSO_4$-Element bleibt sie constant. Die Elemente mit der amylalkoholischen Salzlösung weisen sehr geringe Aenderungen der elektromotorischen Kraft mit der Concentrationsänderung auf. Die Stromrichtung bleibt dieselbe, wie in den Elementen der ersten Reihe, nur ändert sie sich im Falle der Silberelektroden und alkoholischen Silbersalzlösung. Bei der wässerigen Silbersalzlösung bleibt zwar die Stromrichtung dieselbe, die elektromotorische Kraft aber beträgt das Vierfache der im reinen Wasser. 3. Die Elemente des Typus Metall-wässerige Salzlösung-methylalkoholische Salzlösung-Metall wurden bei gleichen Concentrationen des Salzes

in beiden Lösungsmitteln untersucht. Die elektromotorische Kraft steigt zunächst mit der Zeit und fällt alsdann. Die Concentrationsänderung hat keinen bestimmten Einfluſs auf ihre Gröſse. Die Gröſse ist von derselben Ordnung wie in den obigen Typen und hat dieselbe Richtung. Endlich gaben die Elemente, die aus im Gleichgewicht in Bezug auf die Sättigung befindlicher alkoholischer und wässeriger Lösung zusammengesetzt waren, von 0 sehr wenig verschiedene und nicht eindeutige elektromotorische Kräfte, die sich vollkommen aus der Ungleichheit der Elektroden erklären lassen. Die Temperaturschwankungen haben nur einen zu vernachlässigenden Einfluſs. Aus diesen Resultaten zieht Verfasser den Schluſs, daſs die Natur der Metalle und der Lösungsmittel einen überaus groſsen Einfluſs auf die Gröſse und Zeichen der elektromotorischen Kraft ausübt, und daſs der Lösungsdruck desselben Metalls in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. Verfasser giebt eine mathematische Formulirung des bei einem derartigen Element stattfindenden Vorganges, wobei er das Auftreten der elektromotorischen Kräfte auf osmotische und Capillarerscheinungen zurückführt. *Tit.*

Frederick Taylor. Einrichtung zur Hervorbringung eines Kreislaufes des flüssigen Elektrolyten in galvanischen Elementen und elektrischen Sammlern [1]). — Diese Einrichtung besteht aus einer oder mehreren oben und unten offenen, gegebenenfalls mit Abschluſsvorrichtungen versehenen Abtheilungen in den Batteriegefäſsen, in welche die durch Kippen, seitliches Bewegen u. s. w. der Behälter bewegte Flüssigkeit oben eintritt, um unten wieder in die Behälter zurückzuflieſsen. Die Dichtigkeit der Flüssigkeit soll dadurch in allen Theilen des Gefäſses gleich erhalten werden. *Op.*

C. Limb. Ueber die elektromotorische Kraft der Normalelemente von L. Clark, Gouy und Daniell [2]). — Durch absolute Messungen der elektromotorischen Kraft der Normalelemente ist Limb zu folgenden auf die Temperatur von 0° bezüglichen Werthen gelangt:

Clarkelement	1,4535 Volt
Gouyelement	1,3928 „
Daniellelement (nach Fleming) . . .	1,0943 „

Bs.

R. Threlfall. Das Clarkelement im geschlossenen Stromkreise [3]). — Verfasser wendet sich gegen die Resultate der Unter-

[1]) D. R.-P. Nr. 78061. — [2]) Compt. rend. 121, 199—200. — [3]) Phil. Mag. 39, 295—297.

suchung von Skinner[1]), der die elektromotorische Kraft der Polarisation und ihren Einflufs auf die Stromstärke gemessen hat. *Op.*

S. Skinner. Das Clarkelement im geschlossenen Stromkreise[2]). — Verfasser weist die von Threlfall[3]) an seiner Arbeit geübte Kritik zurück. *Op.*

G. Oppermann. Eine neue Methode, um Zinkplatten und Zinkcylinder mit einem spiegelblanken und haltbaren Ueberzug von metallischem Quecksilber zu versehen[4]). — Zum Verquicken der Zinkcylinder galvanischer Elemente bereitet man sich eine ziemlich concentrirte Lösung von neutralem, schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Wasser, der die zur Lösung erforderliche reine Schwefelsäure zugesetzt ist. Von dieser Vorrathslösung versetzt man den zum augenblicklichen Gebrauch erforderlichen Theil mit so viel Normaloxalsäurelösung, dafs ein dünner, weifslich-grauer Brei entsteht. Diesem Brei fügt man noch ein wenig Chlorammonium zu und pinselt damit das Zink wiederholt ein. Reibt man dann mittelst eines Lappens das Zink ab, so erhält man einen guten Ueberzug, der das Metall mehr als andere Verfahren gegen Säure- und Salzlösungen widerstandsfähiger macht. *Op.*

Ihle. Die Wirkung der salpetrigen Säure im Groveelement[5]). — Verdünnt man im Groveelement die Salpetersäure, so bleibt die elektromotorische Kraft des Elementes 1,8 constant, so lange die Salpetersäure 38 Proc. HNO_3 enthält. Unter dieser Concentration zeigt das Element anfangs zeitweise, von 27 Proc. HNO_3 abwärts stets nur eine elektromotorische Kraft von 0,7 Volt, d. h. die elektromotorische Kraft des Smeeelementes. Wie Versuche des Verfassers ergeben, ist dieses Verhalten durch Verschwinden der salpetrigen Säure bedingt. Setzt man zu der Salpetersäure, deren Gehalt unter 27 Proc. beträgt, salpetrigsaures Kalium, so steigt die elektromotorische Kraft sofort auf 1,8 Volt. Umgekehrt, entzieht man der concentrirten Salpetersäure durch Zusatz von Harnstoff oder übermangansaurem Kali die darin enthaltene salpetrige Säure, so sinkt die Spannung sofort auf 0,7 Volt. Aus diesen Versuchen folgt, dafs die salpetrige Säure im Groveelement den eigentlichen Depolarisator bildet, d. h. wenigstens nur durch Vermittelung der salpetrigen Säure (katalytische Wirkung) der Sauerstoff der Salpetersäure an den sich elektrolytisch am Platinblech ansammelnden Wasserstoff abgegeben wird. *Op.*

---

[1]) JB. f. 1894, S. 237. — [2]) Phil. Mag. 39, 375—376. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Elektrochem. Zeitschr. 1, 84. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 174—175.

G. Oppermann. Ueber eine neue Depolarisationsflüssigkeit und ein zur Anwendung derselben neu construirtes galvanisches Element[1]. — An Stelle der Salpetersäure schlägt Verfasser als Depolarisator eine Molybdänsalpetersäure vor, die 5 Proc. MoO_3 enthält und dem Element eine noch höhere elektromotorische Kraft als Salpetersäure verleiht. Um die schädlichen Dämpfe von NO und NO_2 zu absorbiren, dient eine Lösung von Kaliumpermanganat, die sich in einer Rinne befindet, die die nach innen gebogenen Ränder des Porcellandeckels bilden. Als Erregungsflüssigkeit verwendet Verfasser concentrirte Chlorammonium- oder Chlornatriumlösung, wobei es besonders vortheilhaft ist, mit Eis zu kühlen (!). Verfasser beschreibt die Anordnung einiger hinter einander geschalteter Elemente, die erlaubt, die Erregungsflüssigkeit in beständiger Circulation zu halten, wodurch eine gleichmäſsig starke Stromerzeugung bewirkt wird. *Op.*

A. A. Thranitz. Füllmasse für Braunsteinelemente[2]. — Diese Füllmasse besteht aus Stärkemehl, Salmiak, Aetzkali, Schwefelsäure und Quecksilberoxydul, welche Stoffe mit einer entsprechenden Menge heiſsem Wasser zu einer steifen, nicht flüssigen Gallerte verrührt sind. — Das Aetzkali und die Schwefelsäure bewirken angeblich, daſs die aus dem Zink sich bildenden Salze sich nicht als harte Masse auf dem Zink ansetzen, sondern daſs dieselben eine schwammige Masse bilden, die den Widerstand des Elementes nicht vergröſsert. Die Schwefelsäure wird in solcher Menge verwendet, daſs sie nicht nur das Aetzkali vollständig neutralisirt, sondern auch noch das Quecksilberoxydul in Quecksilbersulfat umwandeln kann. *Op.*

Epstein. Daueruntersuchung von Trockenelementen[3]. — Verfasser untersucht zwei Trockenelemente, deren Herkunft oder Zusammensetzung nicht angegeben sind, während mehrerer Monate auf den Verlauf des Spannungsabfalles, wenn dieselben mit kurzen Ruhepausen dauernd benutzt werden. Aus den mitgetheilten Curven ergiebt sich besonders der charakteristische Einfluſs der Ruhepausen, nach denen die Spannung sich stets etwas erholt. *Op.*

V. Ludvigsen. Trockenelement[4]. — Bei diesem Trockenelement sind in die Erregermasse gelochte, nach auſsen mündende Röhren eingeführt, in welche Wasser gefüllt wird, wenn das Element in Gebrauch genommen werden soll. Auſserdem sind Röhren eingelassen, die mit hygroskopischen Salzen gefüllt sind. Die

[1] Elektrochem. Zeitschr. 1, 62—66. — [2] D. R.-P. Nr. 78973. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 2, 176—177. — [4] D. R.-P. Nr. 80026.

Ansätze dieser Röhren ragen in die ersteren Röhren hinein. Vor Ingebrauchnehmen des Elementes werden mittelst eines eingeführten Stabes die Ansätze abgestofsen, so dafs das alsdann eingeführte Wasser auch zu den hygroskopischen Salzen gelangt und diese tränkt. *Op.*

Gustav Platner. Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler[1]). — Die Füllungsmasse besteht aus einer oder mehreren Cyanverbindungen des Eisens, Mangans oder Kobalts mit Alkalien oder alkalischen Erden, z. B. einer concentrirten Lösung von Ferricyannatrium. Elektroden sind Zink und Kohle. Auch Blei und Zinn können verwendet werden. — Die genannten Verbindungen zeichnen sich, besonders auch vor den entsprechenden Sulfocyanverbindungen, dadurch aus, dafs sie in Verbindung mit Elektroden aus Zink, Blei, Zinn, Quecksilber und dergl., eine elektromotorische Kraft erzeugen, während durch ihre Desoxydation das Gleichbleiben des Stromes gesichert ist. Galvanische Elemente dieser Art können durch Durchleiten eines elektrischen Stromes wieder regenerirt werden und verhalten sich daher wie elektrische Sammler. *Op.*

Gustav Platner. Füllungsmasse für galvanische Elemente und elektrische Sammler [Zusatzpatent][2]). — Die durch das Hauptpatent geschützte Füllungsmasse erhält einen Zusatz eines Metallsalzes der Ferro- bezw. Ferricyanwasserstoffsäure, z. B. Ferricyankupfer, welches eine geringere Bildungswärme als das entsprechende Zinksalz besitzt und dadurch zur Abgabe des Ferro- bezw. Ferricyanalkalis an die Erregungsflüssigkeit geeignet ist, unter Reduction des betreffenden Metalles. *Op.*

Werner Bolton. Eine Neuerung am Callaudelement[3]). — In Folge der mannigfachen Uebelstände, welche der Gebrauch der porösen Thonzelle bei Daniellelementen im Gefolge hat, verwendet man vielfach das Callaudelement. Bei demselben befindet sich auf dem Boden eines Batterieglases ein aus einem Blechstreifen gebogener Kupfercylinder, der mit einem isolirten Ableitungsdraht versehen ist. Er taucht in eine concentrirte Kupfersulfatlösung, auf deren Oberfläche eine verdünnte, specifisch leichtere Zinksulfatlösung gegossen wird, in die ein hohler Zinkcylinder taucht. Bei dieser Anordnung findet leicht eine Diffusion von Kupfersulfat zum Zink statt, die natürlich durch die geringste Erschütterung bedeutend erhöht wird, und verursacht einen Cementationsvorgang,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81494. — [2]) D. R.-P. Nr. 82100 (Zusatzpatent zu Nr. 81494; vorst. Ref.). — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 5—6.

der einen unnütz grofsen Kupfervitriol- und Zinkverbrauch veranlafst. Um beides zu vermeiden und das Element transportfähig zu machen, kann man nach dem Verfasser die Kupfersulfat- oder Zinksulfatlösung gelatiniren. Hierdurch wird der innere Widerstand des Elementes, wie Messungen des Verfassers ergaben, nur wenig erhöht. *Op.*

A. P. Laurie. Die elektromotorische Kraft der Jodzelle[1]). — Eine Zelle, die aus Platin und Zink in einer Lösung von Jod in Jodkalium besteht, giebt eine constante elektromotorische Kraft. Die elektromotorische Kraft hängt vom Jodgehalt ab. So giebt eine Lösung mit 0,1 Proc. Jod 1,460 Volt, mit 0,001 Proc. Jod 1,369 Volt. Befindet sich im Jodkalium kein Jod aufgelöst, so erhält man nur eine sehr unbeständige elektromotorische Kraft von ungefähr 1,172 Volt, die bei der Benutzung verschiedener Platindrähte derart variirt, dafs ein ganz besonders gut gereinigter Draht den höchsten Werth liefert. Da die elektromotorische Kraft regelmäfsig mit der Concentration des Jods steigt, so kann man damit die Concentration der Lösung bestimmen. Verfasser will auf diese Weise die Diffusion in sehr verdünnten Jodlösungen ermitteln. Nach den vorläufigen Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dafs Jod in gleicher Weise in einer Jodkalium- und Jodcadmiumlösung diffundirt. *Op.*

H. N. Warren. Eine Revolution in der Voltaelektricität[2]). — Verfasser hat ein Element construirt, das bis zu 3 Volt und einen constanten Strom von 2 bis 2,5 Volt bei unbegrenzter Dauer liefern soll. Die Anode besteht aus Kohle, die nach der Behandlung mit gasförmigen Borverbindungen geglüht ist, damit das Bor in den Poren der Kohle bleibt. Die so präparirte Kohle wird mit einer Lösung Platinoxalat durchtränkt und dann in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Die Kathode besteht aus Zink und der Elektrolyt aus der Lösung eines besonders hergestellten Mangansalzes in Verbindung mit anderen Substanzen. *Op.*

Morisot. Ueber ein neues galvanisches Element[3]). — Der Verfasser empfiehlt ein Primärelement von besonders hoher elektromotorischer Kraft, welches sich besonders für Vorlesungszwecke eignen soll. Dasselbe baut sich folgendermafsen auf: Positiver Pol ist eine Kohleplatte von Retortenkohle, welche sich im äufseren Gefäfse in einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure 1 : 3 befindet. Ein hineingehängtes Gefäfs mit

---

[1]) Chem. News 71, 121. — [2]) Daselbst, S. 2. — [3]) Compt. rend. 121, 251—253.

Krystallen erhält den Sättigungszustand aufrecht. In diese Depolarisatorlösung taucht eine Thonzelle mit Natronlauge vom spec. Gew. 1,05. In dieser befindet sich eine zweite Thonzelle, welche einen amalgamirten Zinkstab in einer concentrirten Natronlauge enthält. Beim Beginn des Gebrauches ist die Spannung 2,5 Volt, späterhin etwas kleiner. *Bs.*

S. Skinner. Das Zinn-Chromchloridelement[1]). — Case hat ein Element beschrieben, bei dem sich in der Wärme Zinn in Chromchlorid löst und in der Kälte wieder ausgeschieden wird. Die chemische Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$Cr_2Cl_6 + Sn \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2.$$

Verfasser construirt auf dem gleichen Princip ein Element, bei dem sich auf dem Boden des Reagensglases Zinnamalgam befindet, zu welchem durch den Boden des Glases ein Platindraht führt. Ueber dem Amalgam befindet sich eine Chromchloridlösung, in die ein Platindraht taucht. Verbindet man bei 15° die Zelle mit einem Galvanometer, so nimmt die elektromotorische Kraft von 0,44 rasch ab, indem sich das Element stark polarisirt. Wie die Beobachtungen zeigen, vermag die Zelle einen constanten Strom von nennenswerther Gröfse nur bei höherer Temperatur, nicht aber in der Kälte hervorzubringen. Verfasser erklärt das Verhalten des Elementes folgendermafsen: Giebt man in der Kälte zu dem Chromchlorid Silbernitrat, so fallen nur zwei Drittel des Chlors aus, d. h. das Chromchlorid ist in die Ionen $CrCl$ und Cl_2 gespalten. Das Ion $CrCl$ wird nur langsam zu $CrCl_2$ depolarisirt. In der Wärme dagegen ist das Chromchlorid in Cr und Cl_3 gespalten, was daraus hervorgeht, dafs in der Wärme alles Chlor durch Silbernitrat gefällt wird. Das Cr-Ion wird aber durch Chromchlorid rasch in Chromchlorür verwandelt:

$$CrCl + CrCl_3 = 2\,CrCl_2 \text{ (langsam)},$$
$$Cr + 2\,CrCl_3 = 3\,CrCl_2 \text{ (rasch)}.$$

Man kann mit dem Element den Carnot'schen Kreisprocefs leicht ausführen. *Op.*

William Walker, Frank Richard Wilking und Jaber Lones. Neuerung an galvanischen Elementen[2]). — Bei diesen galvanischen Elementen soll die Depolarisation durch die Luft bewirkt werden, welcher zu diesem Zwecke möglichst ungehinderter Zutritt zur negativen Elektrode gestattet wird. Das geschieht in der Weise, dafs ein die Kathode (körnige Kohle) enthaltendes Gefäfs mit zahlreichen Durchbohrungen versehen ist. Die positive Elektrode

[1]) Phil. Mag. 39, 444—447; Chem. News 71, 85. — [2]) D. R.-P. Nr. 78841.

steht in einer porösen Zelle, welche durch ein Rohr entleert werden kann. Der durch die Zelle tretende und die Kohle tränkende Elektrolyt sammelt sich im unteren Theile des Gefäfses und kann durch ein Rohr abgelassen werden. *Op.*

H. H. Barnes u. E. Veesenmeyer. Zum Borchers'schen Gaselement[1]). — Verfasser haben am Borchers'schen Gaselement Strommessungen ausgeführt, bei denen ein äufserer Widerstand von 60 Ohm eingeschaltet und ein empfindliches Spiegelgalvanometer benutzt wurde. Der Strom wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen, und zwar 1. ohne dafs Luft in das mit Leuchtgas gefüllte Element eingeleitet wurde; 2. während Luft in den Kathodenraum und zugleich Leuchtgas in den Anodenraum zugeleitet wurde; 3. indem Luft allein in den Kathodenraum eingeführt wurde.

Lösungsmittel	Ohne Luft	Luft und Leuchtgas	Luft allein
Salzsäure	0,012 Volt	0,08 Volt	0,497 Volt
Ammoniak	0,08 „	0,12 „	0,26 „
Kochsalzlauge	0,06 „	0,11 „	0,16 „

Stets diffundirte die oxydirte Flüssigkeit durch die poröse Zellwand nach dem Anodenraume und griff die Kupferplatte stark an. Die Kupferplatte zeigte nach jedem Versuche eine sehr merkliche Gewichtsabnahme. Unzweifelhaft besteht ein Zusammenhang zwischen dem Kupferverbrauch und der Stromerzeugung. In den aus dem Elemente austretenden Gasen konnte keine Spur von Kohlensäure nachgewiesen werden. In dem Element findet also weder eine directe noch indirecte Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure statt. *Op.*

W. Borchers. Zu den Versuchen von Barnes u. Veesenmeyer über mein Gaselement[2]). — Verfasser bezweifelt die von Barnes u. Veesenmeyer aus ihren Versuchen gezogenen Schlufsfolgerungen. Eine Grundbedingung für die Stromerzeugung auf chemischem Wege sei gerade die Trennung der Anodensubstanz von ihrem Oxydations- bezw. Lösungsmittel. *Op.*

H. H. Barnes u. E. Veesenmeyer. Gaselement[3]). — Gegenüber der die Kernfragen nicht berührenden Erwiderung von Borchers weisen Verfasser darauf hin, dafs ihre Behauptungen von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 101—102. — [2]) Daselbst, S. 191—192. — [3]) Daselbst, S. 192.

Borchers erst dann widerlegt seïen, wenn derselbe eine Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure nachweisen könne. *Op.*

Häufsermann. Directe Nutzbarmachung der chemischen Energie von Brenngasen zur Stromerzeugung[1]). — Verfasser wiederholt in Gemeinschaft mit Barnes und Veesenmeyer die von Borchers in seinem Vortrage über „Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohle als Elektricität“ beschriebenen Versuche, wobei er zu ganz anderen Resultaten als Borchers kommt. In salzsaurer wie in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gingen auch bei Luftabschlufs beträchtliche Mengen des Kupfers der Kathode in Lösung. Ein Strom trat schon auf, bevor Luft und Kohlenoxyd in die Zelle eingeleitet wurde. Beim Einleiten der Gase wurde der Strom sogar geschwächt. Als Verfasser zur Eliminirung der Wirkung der kupfernen Kathode in Glasgefäfsen mit Kohlenplatten als Anode arbeitete, konnte durch Einleiten von Kohlenoxyd und Luft in die Kupferchlorürlösung ein Strom überhaupt nicht erhalten werden. An Stelle der salzsauren und ammoniakalischen Lösung wurde eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium, in der das Kupferchlorür sich reichlich (1:10) löst, untersucht, doch greift diese Lösung metallisches Kupfer zu sehr an. Auf Grund dieser Versuche sieht Verfasser die Frage „der kalten Verbrennung“ der Generatorgase als eine vollständig offene an. *Op.*

H. Bucherer. Elektricität aus Kohle[2]). — Anschliefsend an die Untersuchung von Borchers berechnet Verfasser nach dem zweiten Satze der Thermodynamik die durch Oxydation von CO zu CO_2 auftretende elektromotorische Kraft zu 1,406 Volt bei 18°. Da Borchers nur 0,5 Volt gefunden hat, so nimmt er an, dafs die Energie der Kohle zu 30 Proc. ausgenutzt wird. Dieser Schlufs ist unzulässig, denn in einer unpolarisirbaren Zelle hat die elektromotorische Kraft einen ganz bestimmten Werth. Wird ein davon abweichender Werth gefunden, so beweist dies, dafs die Reaction, welche die elektrische Energie erzeugen soll, nicht eintritt. Auch die Erklärung, dafs der theoretische Werth durch Nebenreactionen herabgesetzt werde, ist nicht stichhaltig, da in diesem Falle die elektromotorische Kraft der secundären Reactionen doppelt so grofs wie die der Hauptreaction sein müfste. *Op.*

H. N. Warren. Der Sauerstoff-Wasserstoffaccumulator[3]). — Bei diesem Accumulator bestehen die Pole aus Platin und Palladium,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 99—100. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 2, 28—30; J. Frankl. Inst. 139, 378—384. — [3]) Chem. News 71, 309.

die in angesäuertes Wasser tauchen. Das Platin befindet sich in einer Sauerstoff-, das Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre. Die elektromotorische Kraft des Elementes beträgt 0,45 bis 0,50 Volt und steigt für je 2 Atm. Druck um 0,15 Volt. Die Batterie leidet an dem Fehler, dafs, da für 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff vernichtet wird, die Druckabnahme an den beiden Polen nicht gleichmäfsig ist und dafs die Gase sich mischen und leicht explodiren können. Beide Uebelstände hofft Verfasser baldigst abzustellen. *Op.*

Fred. J. Smale. Berichtigung zu der Arbeit: „Studien über Gasketten" [1]). — Der Verfasser stellt auf Hinweis von Professor Nernst Fehler in den theoretischen Betrachtungen über Gasketten [2]) richtig, wonach jetzt nur noch die Constanz der elektromotorischen Kraft einer Gaskette für den Fall der Bildung des Lösungsmittels, nicht des gelösten Stoffes, gilt. *Bs.*

Secundärelemente.

Lucien Poincaré. Ueber eine Classe von Secundärelementen [3]). — Dem Verfasser erscheint der Bleiaccumulator so unvortheilhaft, dafs er auf eine „neue" Art von Secundärelementen glaubt hinweisen zu müssen, welche allerdings, da Quecksilber resp. flüssiges Amalgam als Elektrodenmetall verwendet werden soll, wohl ziemlich theuer werden dürften. Dafs solche Elemente, Jodalkali zwischen Quecksilber elektrolysirt, mit brauchbarem Nutzeffect reversibel arbeiten können, dürfte nicht zu bezweifeln sein, wie sie sich aber im Ruhezustande und bei längeren Pausen zwischen Ladung und Entladung verhalten werden, darüber werden keine Resultate angegeben. *Bs.*

Pollak. Ueber das Laden der Accumulatoren mit Wechselstrom [4]). — Um die Verwendung des von einer Wechselstromcentrale gelieferten Stromes zu elektrolytischen Zwecken, speciell zum Formiren und Laden von Accumulatoren, zu ermöglichen, hat der Verfasser einen Motorgleichrichter construirt, welcher den vorher auf niedrige Spannung transformirten Wechselstrom durch geeignete Commutirung in einen oscillirenden Gleichstrom verwandelt. Die Anlage hat sich ausgezeichnet bewährt und arbeitet mit gutem Nutzeffect, hat aufserdem durch geringen Raum- und Wartungsbedarf noch weitere Vorzüge. *Bs.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 562—564. — [2]) JB. f. 1894, S. 243. — [3]) Compt. rend. **120**, 610—613. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **2**, 133—136.

K. Elbs u. O. Schönherr. Zur Frage der chemischen Vorgänge in den Bleiaccumulatoren[1]. — Die Verfasser wenden sich gegen die Theorie von M. G. Darrieus, nach welcher beim Laden des Bleiaccumulators an der positiven Elektrode primär Ueberschwefelsäure entsteht, welche erst indirect die Bleisuperoxydbildung bewirkt. Es wird gezeigt, dafs bei den für die Ladung von Accumulatoren in Betracht kommenden niedrigen Stromdichten die Bildung von Ueberschwefelsäure keine merkliche Rolle spielen kann. Andererseits vermag freie Ueberschwefelsäure auf Blei oder Bleisulfat gar nicht unter Bildung von Bleisuperoxyd einzuwirken, einerlei, welches ihre Concentration sei. Im Gegentheil verliert eine elektrolytisch mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte in überschwefelsäurehaltiger Schwefelsäure allmählich den Ueberzug von Bleisuperoxyd durch Umwandlung desselben in Bleisulfat unter gleichzeitiger Sauerstoffentwickelung. Die Ueberschwefelsäure ist danach im Bleiaccumulator ein ganz nebensächliches Product und für die arbeitsleistenden Reactionen derselben bedeutungslos. *Bs.*

Paul Schoop. Zur Bildung von Ueberschwefelsäure im Bleisammler[2]. — Die von Elbs gegen die Theorie von Darrieus erhobenen Einwände sind nach dem Verfasser wenig stichhaltig. Der Umstand, dafs Elbs bei der Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen Platinelektroden, bei gewissen Temperaturen, Zusätzen und Stromdichten mit einem gewissen Apparate keine oder nur Spuren von Ueberschwefelsäure nachweisen konnte, spricht nicht dagegen, dafs doch im Accumulator zwischen Bleisuperoxydelektroden Ueberschwefelsäure gebildet werden kann, wenn dieselbe sich auch vielleicht momentan wieder zersetzt. Gegen die Behauptung von Elbs, dafs in verdünnter Schwefelsäure enthaltene Ueberschwefelsäure keine oxydirende Wirkung auf Bleioxyde ausübe, sondern erst in neutraler Lösung Persulfat auf Bleioxyd einwirke, wendet Verfasser ein, dafs im Bleiaccumulator Ueberschwefelsäure im „status nascens“ auftrete, die vielleicht doch die Oxydation der Bleioxyde bewirken könne. *Op.*

Paul Schoop. Die Bleischwammplatten in den Bleisammlern[3]. — Die Güte der Bleiaccumulatoren hängt hauptsächlich von der Reinheit der zu ihrer Herstellung verwandten Rohstoffe ab. Für die Analyse in der Praxis eignen sich besonders folgende Methoden. Um das Blei auf seine Reinheit zu prüfen, stellt man

[1] Zeitschr. Elektrochem. 1, 473—474. — [2] Daselbst 2, 273—275. — [3] Daselbst 1, 412—415.

sich ein Element her, indem ein Streifen des zu untersuchenden Bleies die Anode, ein Platinblech die Kathode und 3 proc. Schwefelsäure den Elektrolyten bildet. Man schliefst das Element 24 Stunden lang kurz. Das Blei hat sich dann mit einer Schicht Bleisulfat bedeckt, während die Verunreinigungen, wie Kupfer, Silber, Zinn, in Lösung gegangen sind, in der sie sich leicht nachweisen lassen. Bei der Bleiglätte, Mennige, Bleiorange kommt es nicht nur auf chemische Reinheit, sondern auch auf gewisse physikalische Eigenschaften, wie Feinheit des Pulvers, an. Die Schwefelsäure mufs frei sein von Arsenverbindungen, Chlor, Salpetersäure und salpetriger Säure. Verfasser giebt dann verschiedene Vorschriften zur Herstellung der Pasten für die Platten. Wiewohl es Maschinen giebt zum selbstthätigen Eindrücken der Paste, geschieht das Pastiren doch meist mit der Hand. Nachdem man die Paste einen bis zwei Tage lang an der Luft hat eintrocknen lassen, bringt man sie 12 Stunden in Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,05, worin sie sich mit einer Bleisulfatschicht bedeckt, wodurch eine innigere Verkittung der Paste erzielt wird. Die Arbeiten in den Accumulatorenfabriken sind von grofsem Schaden für die Gesundheit der Arbeiter, wenn nicht alle erforderlichen Vorsichtsmafsregeln vorgesehen sind. *Op.*

Joh. Zacharias. Die Masseplatten [1]). — Unter „Masseplatten" versteht man Accumulatorenplatten, welche durchweg aus activer Masse bestehen, die ihren Halt und Stromleitung in einem schmalen Rahmen haben, welcher die Seiten am Rande umfafst. Bei solchen Platten, in denen das Gerüst durch besonders hohe Festigkeit der activen Masse ersetzt ist, erfordert die Formirung viel Uebung und Erfahrung. Die Capacität von 55 bis 62 Amp.-Stunden pro Kilo der Anode ist viel höher als die aller anderen Platten. Von den übrigen Platten unterscheiden sie sich hauptsächlich dadurch, dafs sie in Folge des Fehlens jeglicher metallischer Stromleiter in der Masse nicht so schnell ge- oder entladen werden können. Entzieht man daher einem derartigen Accumulator eine sehr hohe Stromstärke, etwa durch einen Kurzschlufs, so gelingt es, ihm nach einer kurzen Ruhepause bei normaler Beanspruchung noch grofse Strommengen zu entziehen, weil die positive Platte nur am Rande entladen war. Ein weiterer Vortheil, der in der gleichen Ursache begründet ist, ist die geringe Selbstentladung. *Op.*

Benno Danziger. Verfahren zur Herstellung haltbarer Elektroden für Sammler [2]). — Nach diesem Verfahren werden die

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 190—193. — [2]) D. R.-P. Nr. 84186.

Rahmen, Platten oder Gitter vor ihrer Beschickung mit wirksamer Masse in einer Lösung von Kaliumsulfat und Schwefelsäure der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Durch Erwärmung und Elektrolyse entstehen an der Oberfläche des Masseträgers krystallförmige Niederschläge von saurem Kaliumsulfat, welche ihn gegen die zerstörenden Wirkungen des Elektrolyten schützen. *Op.*

Robert Jakob Gülcher. Verfahren zur Herstellung von Bleielektroden mit gewebtem, gewirktem oder in ähnlicher Weise hergestelltem Träger aus nicht leitendem Material[1]). — Der Träger aus nicht leitendem und gegen die elektrolytische Flüssigkeit widerstandsfähigem Stoffe — wenig oder gar nicht gewalkte (verfilzte) Schafwolle — wird mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Blei getränkt und dann in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure gebracht, worauf das hierdurch gebildete Bleisulfat zu Bleischwamm reducirt wird. *Op.*

Jakob Wershoven. Elektrodenplatte für elektrische Sammler mit Schutzdecke zur Verhinderung des Abfallens der wirksamen Masse[2]). — Die Schutzdecke wird in der Weise hergestellt, dafs man nach Einbringung der Füllmasse in das Gitter zwischen den einzelnen Gitterstäben auf galvanischem Wege einen Metallniederschlag hervorbringt. Derselbe wird alsdann durch Druck verdichtet und bildet nun eine die einzelnen Stäbe verbindende Decke, welche das Herausfallen der wirksamen Masse aus dem Gitter verhindert. — Die Hervorbringung des Niederschlages erfolgt zweckmäfsig mit Hülfe eines alkalischen Bades (Aetzkali oder Aetznatron), in welchem die Gitterplatte zwischen zwei Bleiplatten angeordnet wird. *Op.*

Hermann Heinze. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler[3]). — Die Elektroden für elektrische Sammler werden aus Bleioxydbuttersäureestern gebildet und in Gegenwart von Schwefelsäure, die gegebenenfalls Mangansulfat oder Mangandioxyd enthalten kann, der Wirkungs des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die entstehende Elektrodenplatte besitzt hohe Porosität bei grofser Festigkeit und genügender Leitfähigkeit. *Op.*

Fritz Dannert u. Joh. Zacharias. Elektrodenplatte für elektrische Sammler[4]). — Nach dieser Erfindung wird die wirksame Masse (Blei oder Bleioxyde) vor ihrer weiteren Verarbeitung

---

[1]) D. R.-P. Nr. 80527. — [2]) D. R.-P. Nr. 79855. — [3]) D. R.-P. Nr. 80201. — [4]) D. R.-P. Nr. 82798.

mit einer Lösung von Chromgallerte vermischt, d. h. einer wässerigen Lösung von Gallerte passender Art, z. B. Chondrin- oder Glutingallerte, die mit einem Zusatz von Chromverbindungen versetzt ist, z. B. mit doppeltchromsaurem Kali. Da durch solchen Zusatz die Gallerte unter Einwirkung des Lichtes fest und unlöslich wird, so erhält die wirksame Masse eine sehr grofse Festigkeit. *Op.*

Accumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer und Heinemann. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Kraftsammler [1]). — Aus reinem Bleiglycerat mit oder ohne Anwendung leitender Träger gebildete Elektroden passender Gestalt werden der oxydirenden Wirkung des elektrischen Stromes bei Anwesenheit von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ausgesetzt. Dadurch wird das Bleiglycerat in eine chemische Verbindung von Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd (ein Bleisalz der manganigen Säure) verwandelt, unter gleichzeitiger Oxydation bezw. Zersetzung des Glycerins durch die Einwirkung des Oxydationsmittels nach folgender Gleichung: $C_3H_8O_3 + 4\,KMnO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + C_2H_2O_4 + CO_2 + 4\,MnO_2 + H_2O$. *Op.*

Accumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer und Heinemann. Verfahren zur Herstellung von negativen Elektroden für elektrische Sammler [Zusatzpatent] [2]). — Eingehende Versuche haben ergeben, dafs es zweckmäfsig ist, bei der Herstellung der negativen Elektroden dem chemisch reinen Glycerin einen Zusatz von Buttersäure zu geben, da hierdurch die Reduction des Bleiglycerates gefördert wird. *Op.*

Accumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer und Heinemann. Verfahren zur Herstellung von positiven Elektroden für elektrische Sammler [Zusatzpatent] [3]). — Bei der Ausführung des durch das Hauptpatent [4]) geschützten Verfahrens hat es sich herausgestellt, dafs zur Herstellung der positiven Elektroden nicht chemisch reines Glycerin, sondern Glycerin mit Beimischungen von Buttersäure, Hydracrylsäure, Milchsäure oder Säuren dieser Reihe ($C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n}O_3$) mit Ausnahme der Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, und der höheren Säuren, besonders geeignet sind. Demzufolge soll zur Herstellung positiver Elektroden Glycerin mit Beimischungen dieser Stoffe bezw. Rohglycerin zur Verwendung kommen. *Op.*

Wilhelm Alexander Boese. Verfahren zur Herstellung von Accumulatorenplatten [5]). — Das Verfahren besteht darin, dafs

[1]) D. R.-P. Nr. 80420. — [2]) D. R.-P. Nr. 82792. — [3]) D. R.-P. Nr. 82787. — [4]) Siehe vorst. Ref. — [5]) D. R.-P. Nr. 78865.

man Bleioxyde mit Lösungen von Theerdestillationsrückständen in Alkohol, Petroleumäther oder Benzol zu Platten formt und diese nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in verdünnte Schwefelsäure taucht. Die zur Verwendung gelangenden Rückstände sind solche, welche bei einer Destillationstemperatur von 230 bis 260° zurückbleiben. *Op.*

H. N. Warren. Eine neue Form von Accumulatoren[1]. — Die negative Platte stellt Verfasser aus schwammigem Blei her, das durch Zink aus einer Bleiacetatlösung gefällt wird. Die durch Pressen hergestellten Platten werden mit einem Ueberzug von Blei mit 40 Proc. Glätte hergestellt. Zur Herstellung der Anode schmilzt man Blei mit Baryumcarbonat, und entfernt aus erhaltenem körnigen Pulver das Baryumcarbonat durch Behandeln mit Salzsäure. Das sehr reine Blei wird mit Bleisuperoxyd zusammengeprefst. *Op.*

G. Oppermann. Eine einfache Methode zur Herstellung von Kupferoxydelektroden für Kupfer-Oxyd-Zink-Alkalielemente[2]. — Zur billigen Herstellung der Kupferoxydelektroden bereitet man sich durch Auflösen von Kupferabfällen in Salpetersäure eine concentrirte Lösung von Kupfernitrat, legt eine Kohlenplatte hinein, die man nach dem Herausnehmen trocknet; dies wiederholt man verschiedene Male. Die völlig lufttrockenen Platten erwärmt man anfangs langsam, dann über dem Gebläse, bis alles Kupfernitrat in Oxyd verwandelt ist. Man erhält so Platten, die sehr porös und darum sehr wirksam sind. *Op.*

v. Kowalski. Neuer Accumulator[3]. — Der neue Accumulator besteht aus einer perforirten Hülle von Celluloid, in die ein möglichst säurefester Papierstoff eingebettet ist. In der Mitte befindet sich eine Elektrode aus Blei und Antimon, und hier werden in pulverförmiger Form Oxyde von Antimon mit Oxyden von Blei in die Lösung eines Elektrolyten eingesetzt, deren Zusammensetzung geheim gehalten wird. Das Pulver saugt die Flüssigkeit auf. Wenn die Elektrode einen Tag in der Flüssigkeit gewesen ist, wird sie herausgenommen und getrocknet und man erhält eine compacte Masse von der so zu sagen festen Lösung des Antimon- und Bleioxyds, deren Capacität durch Formiren mit einem Strom von 3 Amp. nach acht Tagen 25 bis 27 Stunden pro Kilo Platte beträgt. Verfasser berichtet über Versuche, die er mit diesen Accumulatoren im Trambahnbetriebe angestellt hat. — In einer

---

[1] Chem. News 72, 211. — [2] Elektrochem. Zeitschr. 1, 191. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 2, 171—173.

an diesen Vortrag anschliefsenden Discussion bezweifelt Pollak die Neuheit der Erfindung. *Op.*

P. J. G. G. Darrieus. Elektrischer Sammler mit Antimon oder dessen Salzen als wirksame Masse [1]). — Die negative Elektrode dieses Sammlers besteht aus schwammförmigem Antimon, die positive aus Bleisuperoxyd oder oxydirtem, schwammförmigem Antimon, während als Elektrolyt schwach durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser dient. Die ganze Anordnung erfolgt analog derjenigen der Bleisammler und soll diesen gegenüber den Vortheil des geringeren Gewichtes und der gröfseren mechanischen Festigkeit bieten, während zugleich die Bildung von Schwefelverbindungen durch Localwirkungen unmöglich gemacht ist. *Op.*

Cl. Payen. Chloridaccumulatorenbatterie [2]). — Das active Material besteht aus einer Mischung von $PbCl_2$ und $ZnCl_2$, die geschmolzen und in Platten gegossen wird. Die Platten erhalten einen Rahmen, der aus einer Legirung von Pb und Sb besteht. Setzt man die erhaltenen Rahmen alternirend in metallischen Contact mit Zinkplatten in Zinkchloridlösung, so wird aus den Platten durch die eintretende chemische Reaction das Zinkchlorid und das Chlor des Bleichlorids entfernt. Es hinterbleibt in den Rahmen ein krystallines, sehr reactionsfähiges schwammiges Blei. Die so präparirten Platten werden in gewohnter Weise in Accumulatoren verwandt und sollen sich nach Angaben des Verfassers recht gut bewähren. *Op.*

Technische Elektrolyse. Thermoelektrische Processe.

Ferdinand Hurter. Ueber die Wirksamkeit elektrolytischer Apparate [3]). — Verfasser discutirt die allgemeinen Gesichtspunkte, die für Brauchbarkeit elektrolytischer Processe mafsgebend sind. Die Kosten für die elektrolytischen Apparate lassen sich leicht angeben, während die Amortisationskosten sich nur schwer bestimmen lassen. Bei der elektrolytischen Zelle müssen die Stromausbeute, elektromotorische Polarisation und der Widerstand bestimmt werden. Die Polarisation kann zwar aus thermochemischen Daten berechnet werden, doch ist es besser, dieselbe experimentell zu bestimmen. Verfasser beschreibt die verschiedenen Methoden für die Bestimmung dieser Gröfsen und untersucht den Widerstand von verschiedenen Kohlesorten, die als Elektroden dienen sollen, sowie von Diaphragmen aus verschiedenen Materialien. *Op.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81080. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 54, 77. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 428—432.

A. Coehn. Elektrolytische Wirkung intermittirenden Stromes[1]. — Gegenüber einer Mittheilung von Pollak macht Verfasser darauf aufmerksam, dafs er bereits Beobachtungen über die Wirkung intermittirenden Stromes veröffentlicht hat. So gelang es ihm, aus einer Lösung von Aluminium Spuren metallischen Aluminiums und bei Zink eine zusammenhängende feste Metallabscheidung mittelst intermittirender Strömung zu erhalten. *Op.*

H. Y. Castner. Präparirung von Kohleelektroden[2]. — Um die Gasretortenkohle gegen die vereinten Angriffe von Chlor und Sauerstoff bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen widerstandsfähiger zu machen, werden die Stäbe von Holzkohle umgeben und durch einen Strom von 350 bis 400 Amp. auf starke Weifsgluth erhitzt. Es entweicht ein brennbares Gas, die Kohle erleidet einen Gewichtsverlust von 3 bis 7 Proc. und nimmt etwas an Volum und Leitfähigkeit zu. *Op.*

Adam Charles Girard und Ernest Aug. G. Street. Verfahren zur Herstellung widerstandsfähiger Kohle bezw. Kohlegegenstände[3]. — Die Kohle wird an ihrer Oberfläche der Hitzewirkung des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt. Durch die etwa zum Schmelzen, Erweichen oder Verflüchtigen des Kohlenstoffs hinreichende Hitze soll der Kohlenstoff in Graphit umgewandelt werden. Eine Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens besteht aus einer Elektrode, deren Fassung einen rings um die Elektrode sich öffnenden Hohlraum besitzt, welcher mit einer Gasleitung verbunden werden kann, um den Lichtbogen mit einer beliebigen Gashülle umgeben zu können. *Op.*

Henry Alonzo House sen. und jun. und Robert Rintoul Symon. Rotirende Elektrode[4]. — Die rotirende Elektrode besteht aus mehreren von einander isolirten Segmenten, die durch Reibungscontact mit der Stromleitung verbunden sind, solange sie in den Elektrolyten eintauchen, aber aus dem Stromkreis ausgeschaltet werden, während sie sich aufserhalb der Lösung befinden. *Op.*

Alfred Coehn. Elektrolyse unter Verwendung von Accumulatorplatten als Anoden[5]. — Bei der Elektrolyse von Salzen, deren Säureradical Sauerstoff abgiebt, werden als Anoden formirte Accumulatorenplatten benutzt, wodurch es möglich wird, die an der Anode frei werdende, sonst unbenutzt verloren gehende

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 215. — [2]) Engl. Pat. Nr. 19809; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1067. — [3]) D. R.-P. Nr. 78926. — [4]) D. R.-P. Nr. 79905. — [5]) D. R.-P. Nr. 79237.

Energie zur Ladung der Accumulatorplatten, die dann in bekannter Weise weiter verwendet werden können, zu verwerthen. *Op.*

Paul Léon Hulin. Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden [1]). — Um bei der Elektrolyse von Salzen die flüssigen und löslichen Ionen unmittelbar nach ihrem Entstehen von dem Elektrolyten zu trennen und dadurch ihre Vereinigung oder Vermischung unter sich oder mit dem Elektrolyten zu verhindern, werden poröse, einheitliche Elektroden, welche gleichzeitig die Elektricität leiten und filtrirend wirken (sogenannte Filterelektroden, z. B. aus poröser Kohle), in der Weise angeordnet, dafs sie nur auf einer (activen) Seite mit dem unter Druck stehenden Elektrolyten in Berührung stehen, während auf der anderen Seite der Elektroden die durch die Wirkung des Druckes unmittelbar nach ihrer Bildung durch den Elektrodenkörper hindurchgetretenen Ionen sich ansammeln oder dort ununterbrochen abfliefsen. Der auf den Elektrolyten auszuübende Druck wird so geregelt, dafs die Schnelligkeit der Filtration mit derjenigen der elektrolytischen Wirkung in Einklang steht. Die Filterelektroden können auch kugel-, schalen- oder röhrenförmig gestaltet sein und es kann sich dann der unter Druck stehende Elektrolyt innen und die Sammelkammer aufsen befinden oder umgekehrt. *Op.*

Albrecht Heil. Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Schwefelsilberelektroden für galvanische Elemente [2]). — Schwefel wird auf mit Kupfer legirtem Silberblech geschmolzen, so dafs sich Schwefelsilber bildet. Dieses wird alsdann in Chlorammoniumlösung mit einer amalgamirten Zinkplatte oder einer anderen positiven Elektrode so lange durch einen passenden Widerstand geschlossen, bis die Stromentwickelung nahezu aufhört, worauf man die Elektrode abspült und trocknet. — Die Wirkung beruht darauf, dafs die Elektrode in Folge von Entweichung von Schwefelwasserstoff sehr porös und das in den Poren enthaltene, fein vertheilte Kupfer oxydirt wird. *Op.*

O. Knöfler und Fr. Gebauer. Apparat zur Elektrolyse von Lösungen mittelst doppelpoliger Elektroden [3]). — Der Apparat ist aus plattenförmigen Elektroden aus Metall oder anderem die Elektricität leitenden Material und isolirt dazwischen liegenden, besonderen oder auch mit den Elektrodenplatten zu einem Ganzen vereinigten Rahmen aus nicht leitendem Material, wie Hartgummi, Celluloid u. s. w. bezw. mit solchem Dielektricum überzogenem Metall nach Art der Filterpressen zusammengesetzt, so dafs mehrere

[1]) D. R.-P. Nr. 81893. — [2]) D. R.-P. Nr. 82013. — [3]) D. R.-P. Nr. 80617.

von einander getrennte, durch die Elektrodenplatten und -rahmen begrenzte Abtheilungen für die zu elektrolysirende Flüssigkeit entstehen. Die Elektroden wirken doppelpolig, d. h. von denselben ist nur die erste und letzte eines aus mindestens drei Elektrodenplatten bestehenden Apparates mit je einem Pole der Stromquelle verbunden. Diese Schaltungsweise gestattet bei Verwendung von Platinelektroden von sehr geringer Dicke die Benutzung hoch gespannter Ströme und bietet gleichzeitig noch den Vortheil, dafs alle Contacte und damit verbundenen Reparaturen, Betriebsstörungen u. s. w. ausgeschlossen sind. *Op.*

K. Ochs. Ist Aussicht vorhanden auf ein Diaphragma, das die Diffusion, nicht aber die Stromleitung verhindert?[1]) — Ein ideales Diaphragma müfste folgenden Bedingungen genügen: 1. Widerstandsfähig gegenüber den Elektrolyten, 2. undurchlässig für den Elektrolyten sein, aber dem Strom, d. i. den nothwendiger Weise mit dem Strom transportirten Ionen den Durchgang gestatten. Abgesehen von der ersten Bedingung kann eine Membran die zweite Bedingung in verschiedener Weise erfüllen. Die Membran kann entweder undurchlässig für den Elektrolyten, aber für Ionen durchlässig sein oder sie ist undurchlässig für Ionen, läfst aber den Elektrolyten herein, oder sie ist undurchlässig für den Elektrolyten und für Ionen, aber durchlässig für entladene Ionen. Nach den Versuchen von Arons und Daniel schien es, als seien Membrane nach dem ersten Schema in dünnen Folien von Gold, Platin und anderen Metallen vorhanden, durch die der Strom ohne Widerstand, also ohne Polarisation, durchgehen sollte. Wie Versuche des Verfassers erweisen, findet stets Polarisation statt und geht der Strom durch vorhandene, äufserst feine Löcher, die sich mit dem Elektrolyten füllen. Membrane nach dem zweiten Schema sind in den sogenannten Niederschlagsmembranen vorhanden, bei denen jedoch der Widerstand fortwährend, wenn auch langsam — theoretisch sogar bis ins Unendliche — fortwächst. Sie sind daher praktisch nicht verwendbar. Eine Membran nach dem dritten Schema vermuthet Verfasser in einer dünnen Membran aus Quecksilber. Denkt man sich bei einem Zinkvoltameter ($Zn-ZnSO_4-Zn$) den Elektrolyten durch eine dünne Scheidewand von Quecksilber getrennt, so wird bei Stromdurchgang auf der einen Seite sich Zink abscheiden, das durch das Quecksilber hindurchdiffundirt und auf der anderen Seite die anodische Polarisation aufhebt. Beweiskräftige Versuche für

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 398—402.

die Richtigkeit dieser Vermuthung kann Verfasser nicht mittheilen. Jedoch können auch solche Membranen keinen praktischen Werth besitzen. *Op.*

Fritz Krüger. Diaphragmenwiderstände[1]). — Unter „Widerstand der Diaphragmen" bezeichnet man den Widerstand, welchen der angewendete Elektrolyt beim Durchtritt durch die poröse Wandung erfährt. Verfasser bestimmt diesen Widerstand mittelst der Kohlrausch'schen Brücke und Telephon. Die erhaltenen Resultate zeigen nach Angabe des Verfassers, dafs der Widerstand des Diaphragmas mit dem Widerstand des Elektrolyten wächst, wahrscheinlich proportional dem specifischen Widerstande des letzteren. Die Methode ist werthvoll zur Werthbestimmung von Diaphragmen. *Op.*

Adolf Riekmann. Elektrolytisches Diaphragma[2]). — Das aus Asbest (Asbestpappe, Asbesttuch u. s. w.) bestehende, horizontal die Anodenglocke abschliefsende Diaphragma wird vermittelst einer aufgelagerten Schicht Sand oder eines gleichwerthigen, nicht leitenden Materials gegen die aus mehreren auf einander gelegten Drahtgewebelagen bestehende negative Elektrode geprefst erhalten, um ein Eindringen von Wasserstoff in den Anodenraum und somit die Bildung von explosiven Gemischen aus Wasserstoff- und Chlorgas zu verhindern. *Op.*

W. Bein. Verfahren zur Elektrolyse chemischer Verbindungen und zur Gewinnung ihrer Zersetzungsproducte ohne Benutzung von Diaphragmen[3]). — Durch das Verfahren soll eine Vermischung der bei der Elektrolyse der verschiedenartigsten Lösungen entstehenden Zersetzungsproducte vermieden werden, indem bei Ausschlufs von Diaphragmen die Zersetzungsproducte in der Nähe der Elektroden bleiben, wenn durch die im Wesentlichen horizontale Anordnung derselben die Bildung von Wirbelströmungen durch das verschiedene specifische Gewicht der entstandenen Producte oder durch die Gasentwickelung ausgeschlossen wird. Die Producte der Elektrolyse bleiben durch eine aus dem unveränderten Elektrolyten bestehende Flüssigkeitszone von einander getrennt, die bei längerer Dauer der Elektrolyse immer kleiner wird. Da die Elektrolyse im ruhenden Elektrolyten stattfindet und die Schichtenbildung durch geringe mechanische Einwirkungen nur sehr wenig gestört wird, so läfst sich nach Angaben des Verfassers in dem von ihm construirten und durch

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 83. — [2]) D. R.-P. Nr. 80454. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 346 – 347.

Figuren erläuterten Apparaten eine viel höhere Concentration der Zersetzungsproducte als bei den Verfahren mit fliefsenden Elektrolyten erreichen. *Op.*

Carl Pieper. Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke [1]). — Um den üblichen Diaphragmenwänden aus Pergament, Asbestpappe u. dergl. in dünner Schicht eine genügende Festigkeit zu geben, werden dieselben zwischen zwei Gittern aus parallelen widerstandsfähigen Stäben unter Bildung eines Kastens in der Weise festgehalten, dafs die Stäbe des inneren Gitters oben und unten in entsprechende Zahnschnitte von senkrecht in den Stäben liegenden Rahmen, welche durch ihre Form den Grundrifs des Kastens bestimmen, eingreifen und das äufsere Gitter an die Rahmen und das dazwischen liegende Diaphragma durch Gummiringe, Drähte oder Bänder angeprefst wird. Zur Erhöhung der Haltbarkeit des Systems können noch Zwischenrahmen angeordnet werden. Ferner können zum Zwecke horizontaler Aufstellung oder Stabilisirung des Kastens eine oder mehrere Seitenflächen derselben offen bleiben bezw. massiv ausgeführt werden. *Op.*

Stanley Cooper Peuchen und P. Clarke. Apparat zur elektrolytischen Concentration von Flüssigkeiten [2]). — Die eine Elektrode hat die Gestalt einer geneigt angeordneten Rinne, welche vom Elektrolyten continuirlich durchflossen wird, und in welche die entsprechend geformte zweite Elektrode isolirt eingesetzt wird. Der innere Widerstand des Apparates ist sehr gering, da die sich an den Elektroden ausscheidenden Gasbläschen durch die Reibung des fliefsenden Elektrolyten leicht abgelöst werden und emporsteigen. *Op.*

Hermann Thofehrn. Elektrolytischer Apparat [3]). — Um in elektrolytischen Zersetzungsapparaten, bei denen durch Anordnung der beiden Elektroden über einander ein Emporsteigen der an der unteren Elektrode (z. B. Kathode) sich entwickelnden Gase und ein Vermischen bezw. Verbinden der letzteren mit der an der oberen Elektrode (z. B. Anode) sich entwickelnden Gase stattfindet, dieses Vermischen bezw. Verbinden in einem vorher bestimmten Mischungs- oder Zusammensetzungsverhältnifs sich vollziehen zu lassen, wird in dem Apparat über der unteren Elektrode ein Schirm eingesetzt, der einen Theil der an der unteren Elektrode entwickelten Gase zur directen Ableitung der letzteren nach aufsen abfängt. *Op.*

Sherard Osborn Cowper-Coles und Baldwin Wake

[1]) D. R.-P. Nr. 78732. — [2]) D. R.-P. Nr. 83 526. — [3]) D. R.-P. Nr. 81792.

Walker. Galvanoplattirverfahren [1]). — Fein zertheiltes Metall bezw. Legirung wird in dem Elektrolyten durch Röhren oder dergleichen schwebend erhalten und durch Anwendung starker Ströme zugleich mit dem Metall der Lösung auf der Kathode bezw. den Kathoden niedergeschlagen. Um diesen Niederschlägen Glanz zu verleihen, wird die normale Stromdichte von Zeit zu Zeit erheblich überschritten. *Op.*

W. Borchers. Eine Uebersicht über die von der Elektricität besetzten Gebietstheile der Metallurgie [2]). — An der Hand einer Tabelle bespricht Verfasser die metallurgischen Verfahren, in denen Elektricität benutzt wird, und gelangt zu dem Schlusse „Ohne Elektricität keine Metallurgie". *Op.*

Thomas T. Oliver. Vorrichtung zur Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege [3]). — Der Apparat, in dem mittelst Elektricität Erze oder andere metallhaltige Verbindungen geschmolzen und sodann die Metalle aus jenen ausgeschieden und gewonnen werden sollen, besteht aus dem Schmelzraum, in dem die durch Trichter eingeführten Materialien durch den zwischen Elektroden erzeugten Lichtbogen geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse fliefst hierauf in den Scheideraum. In diesem befindet sich die walzenförmige Kathode aus Metall, die zweckmäfsig conisch gestaltet, mit Wasserkühlung versehen ist und während des Betriebes rotirt. Das an derselben durch die Wirkung des elektrischen Stromes abgeschiedene Metall wird durch einen Schaber abgestrichen und in einen Behälter geleitet. Die Schlacken und dergleichen fliefsen seitlich ab. *Op.*

Ignatz Klein. Verfahren zum Verdichten und Formen elektrolytischer Metallniederschläge [4]). — Walzenförmige Kathoden von beliebiger Anzahl und beliebigem Längsprofil werden in einem elektrolytischen Bade auf entsprechend profilirten unlöslichen Unterlagen während der Dauer des elektrolytischen Processes hin und her gewälzt, wobei durch die eigene Schwere eine Verdichtung des auf den Walzkathoden niedergeschlagenen Metalles stattfindet. *Op.*

Joseph Sachs. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallpulver [5]). — Ein den elektrischen Strom leitendes Pulver, z. B. Zinkstaub, Kohlenstaub oder Graphit, wird dadurch mit Metall (Kupfer, Silber, Gold u. dergl.) überzogen, dafs es in einem elektrolytischen Bade durch geeignete Rührvorrichtung mit der

---

[1]) D. R.-P. Nr. 79447. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 368—374. — [3]) D. R.-P. Nr. 82611. — [4]) D. R.-P. Nr. 79764. — [5]) D. R.-P. Nr. 79896.

Kathode in mehrfache Berührung gebracht wurde, während eine Berührung derselben mit der Anode durch ein Diaphragma oder dergleichen gehindert wird. *Op.*

Joseph Sachs. Verfahren zur Herstellung von Metallpulver[1]. — Feines Metallpulver, z. B. Zinkstaub, wird mit einer Lösung behandelt, welche ein elektronegatives Metall, z. B. Kupfer, Silber, Gold enthält. Hierbei tritt theilweise Umsetzung der Metalle ein, indem ein Theil des in Lösung befindlichen Metalls in Folge elektrochemischer Wechselwirkung auf das Zinkpulver, von dem eine äquivalente Menge gelöst wird, niedergeschlagen wird. *Op.*

Carl Endruweit. Verfahren zur Vorbereitung von Metallplatten zur elektrolytischen Herstellung von Metallpapier[2]. — Die als Kathoden dienenden Metallplatten, auf welchen, behufs der Fabrikation von Metallpapieren, eine ablösbare Metallhaut niedergeschlagen werden soll, werden zunächst mit einer Lösung von Schwefelalkali in Wasser und sodann mit einer Lösung von Aetzalkali, eventuell unter kurzem Durchleiten des elektrischen Stromes, behandelt. Die Platten werden in letzterem Falle als Kathoden angeordnet. *Op.*

Louis J. Matos. Die Verwendung der Elektricität zum Bleichen von Textilfasern[3]. — Verfasser beschreibt an der Hand von Figuren elektrolytische Apparate, wie sie in der Praxis zur Erzeugung von Bleichflüssigkeiten Verwendung finden. *Op.*

Fölsing. Elektrische Gerbung[4]. — Verfasser beschreibt das von ihm erfundene elektrische Gerbeverfahren. Die Häute werden in einem Gerbebassin zwischen vernickelten Kupferelektroden der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Gerbung vollzieht sich hierdurch viel rascher und es unterscheidet sich das so gegerbte Leder von dem nach der alten Methode behandelten in keiner Weise. Nach dem Verfasser beruht die Wirkung des elektrischen Stromes darin, dafs, abgesehen von der Erhöhung des endosmotischen Druckes, die Häute die Rolle von intermediären Elektroden spielen. *Op.*

W. E. Wilson und P. L. Gray. Ueber die Temperatur der Kohlen im elektrischen Lichtbogen; mit einer Bemerkung über die Sonnentemperatur[5]. — Durch Strahlungsmessungen mittelst des Radiomikrometers finden die Verfasser, dafs die Kratertemperatur etwa 3300° C. beträgt, ein Resultat, das mit dem Werthe 3500°

---

[1]) D. R.-P. Nr. 79897. — [2]) D. R.-P. Nr. 82664. — [3]) J. Frankl. Inst. **139**, 177—197. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **2**, 167—171. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. **58**, 24—38.

von Violle ziemlich gut übereinstimmt. Die Temperatur der dem Krater gegenüber liegenden Kohle beträgt an ihren heifseren Theilen etwa 2400° C. Für die Sonnentemperatur fanden die Verfasser einen Werth von etwa 8000°. *Bs.*

W. E. Wilson. Vorläufige Bemerkungen über den Einflufs, welchen der Gasdruck auf die Kratertemperatur des elektrischen Bogenlichtes ausübt[1]). — Der Verfasser hat gefunden, dafs die Temperatur im Krater einer Bogenlampe abnimmt, wenn man den Gasdruck erhöht, während sie bei vermindertem Druck erheblich zunimmt. Die Temperatur des Kraters scheint dem Verfasser daher in erster Linie von der Abkühlungswirkung der umgebenden Gase abhängig zu sein. *Bs.*

Joh. Pfleger. Elektrischer Schmelzofen für 1000 Amp.[2]). — Verfasser beschreibt einen von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vormals Röfsler in den Handel gebrachten Ofen für 1000 Amp., dessen Construction in der durch zwei Skizzen erläuterten Originalabhandlung eingesehen werden mufs. *Op.*

Rudolf Urbanitzky. Elektrischer Ofen[3]). — An der Hand verschiedener Figuren beschreibt Verfasser einen von ihm construirten Ofen, den er insbesondere zur Erzeugung von Reineisen aus Spatheisenstein verwenden will. Verfasser hebt die Vortheile seines elektrischen Ofens gegenüber dem Regenerativofen bei der Herstellung von Edelstahl hervor und berechnet die Kosten von nach diesem Verfahren hergestelltem Stahl. *Op.*

Henri Moissan. Einige neue Modelle von elektrischen Oefen mit beweglichen Elektroden[4]). — Verfasser beschreibt elektrische Oefen, bei denen es ihm gelungen ist, die Wärmewirkung und die elektrolytische Wirkung des elektrischen Stromes so zu trennen, dafs in den Oefen nur die erstere in Wirkung tritt. Die Oefen bestehen aus zwei gut auf einander passenden Blöcken von gebranntem Kalk oder Kalkcarbonat. In dem unteren Block befinden sich zwei Rinnen für die Elektroden, und eine Aushöhlung für einen Kohletiegel, in dem sich die zu schmelzende Substanz befindet. Die Elektroden müssen aus Kohlepulver geprefst werden, aus dem alle mineralischen Substanzen nach Möglichkeit entfernt sind. Der Kohletiegel darf nicht direct auf den Kalk gestellt werden, weil sonst sich Calciumcarbid bildet. Man bringt zwischen beide Magnesia, da dieses das einzige Oxyd ist,

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 174—176. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 367—368. — [3]) Daselbst, S. 350—354. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 4, 365—390; JB. f. 1892, S. 2646.

das durch die Kohle nicht reducirt wird. Bei allen Versuchen ist durch hinreichende Ventilation für die Entfernung des entstandenen Kohlenoxyds Sorge zu tragen. Um Versuche anstellen zu können, bei denen die durch Umsetzung von Kohlensäure mit Wasser entstandenen Gase von Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht auf die Schmelze einwirken sollen, bringt man die zu schmelzenden Substanzen in eine Röhre von Retortenkohle, die zwischen den Spitzen der Elektroden sich befindet. Die Kohle verwandelt sich unter dem Einflufs der Hitze in Graphit. Die Röhre kann mit Stopfen aus Magnesia verschlossen werden. Durch die Stopfen führen Röhren aus schwer schmelzbarem Glas. Man kann so die Schmelze im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome ausführen. Verfasser beschreibt auch einen continuirlichen Ofen, bei dem die Röhre eine Neigung von 30° besitzt. In einem solchen Ofen konnten bei 60 Volt Spannung mit 600 Amp. in einer Stunde etwa 2 kg Chrom dargestellt werden. Die Temperatur, die in diesen Oefen mit Leichtigkeit erreicht werden kann, beträgt etwa 3500°. *Op.*

Zerener. Ueber elektrisches Schweifsen[1]. — Verfasser hat einen elektrischen Weich- und Hartlöthapparat construirt, deren Einrichtung an der Hand von Figuren beschrieben wird. *Op.*

Felix Oettel. Ein Maximumausschalter für das Laboratorium[2]. — An Stelle der bekannten Bleisicherungen verwendet Verfasser einen Ausschalter, der in bequemer Weise die Stromverbindung wieder herzustellen ermöglicht. — Im Stromkreis sind zwei Quecksilbernäpfe angebracht, zwischen welchen ein aus Kupferblech gebogener Bügel die metallische Verbindung bewirkt. Dieser Bügel ist jenseits des einen Quecksilbernapfes so verlängert, dafs er durch das Gewicht des überhängenden Theils umzukippen, also die Stromverbindung zu lösen bestrebt ist. Ferner ist in den Stromkreis ein Stückchen dünner Nickelindraht eingeschaltet, welcher mit Weichloth an die Kupferleitung gelöthet und dazwischen zu einem spitzen Winkel aufgebogen ist. Die Länge beträgt 20 mm. An der Biegung ist ein Faden angeknüpft, welcher durch eine Führungsöse gezogen ist und den überhängenden Theil des Kupferbügels hochhält, wodurch die Stromverbindung hergestellt ist. Steigt nun aus irgend einer Ursache die Stromstärke über das zulässige Mafs, so geräth der Nickelindraht an der Biegung zum Glühen, brennt den Faden durch, und der niederfallende Kupferbügel bewirkt die Unterbrechung des Stromes. *Op.*

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **54**, 450—451. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **2**, 317—318.

Chemisches Gleichgewicht.

H. E. Armstrong. Ueber die Natur der chemischen Umsetzung und die dafür mafsgebenden Bedingungen [1]. — In der vorliegenden Abhandlung wendet Armstrong sich mit grofser Heftigkeit gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation und macht den Versuch, der Erklärung chemischer Vorgänge die Associationstheorie zu Grunde zu legen. Diese Theorie soll im Stande sein, in allen Fällen genügende Aufklärungen zu geben, während die Dissociationshypothese nicht nur in ihrer Anwendbarkeit viel beschränkter sein, sondern in manchen Fällen den Thatsachen geradezu widersprechen soll. Die Dissociationstheorie macht Annahmen, die nach Armstrong kein Chemiker zugeben kann, so z. B., dafs nur eine beschränkte Anzahl von Stoffen — die Elektrolyten — den elektrolytischen Zerfall erleiden, was er den „vornehmsten Glaubensartikel der Dissociationisten“ nennt. Eine solche Annahme würde eine grundsätzliche Unterscheidung nöthig machen zwischen Elektrolyten und anderen Stoffen, die dem „vorurtheilsfreien Chemiker“ nicht einzuleuchten vermag und für die „nicht der geringste vernünftige Grund“ angeführt werden kann. Die chemischen Reactionen sollen nach den Untersuchungen von Clerk Maxwell sich als Naturvorgänge höherer Ordnung erwiesen haben, wie rein elektrische Processe. Im Besonderen wird der grofse Einflufs hervorgehoben, den die Verunreinigungen beim Verlauf chemischer Reactionen spielen. Dieser Thatsache wird durch die Associationstheorie gut Rechnung getragen, nicht aber durch die Dissociationshypothese. Zum Schlufs macht Armstrong selbst die Bemerkung, dafs seine Besprechung aller dieser Fragen nicht nur unvollständig, sondern auch sehr allgemein gehalten ist und näherer Begründungen entbehrt. Jeder Leser, der die Mühe genommen hat, das Wesen der Dissociationstheorie zu studiren, wird Armstrong wenigstens in diesem letzten Punkte gern beistimmen. Es ist gewifs leicht nachzuweisen, dafs z. B. nicht alle Reactionen Ionenreactionen sind. Armstrong liefert den Nachweis und triumphirt über die „Ionisten“, vergifst aber die Angabe, wann und wo ein einziger Ionist diese unsinnige These aufgestellt hat. Armstrong bekämpft — und man kann den Erfolg nicht leugnen — die Dissociationstheorie, aber nicht die von den „Dissociationisten“ wie Ostwald und Arrhenius

[1] Chem. Soc. J. 67, 1122—1172.

vertretene, sondern eine Theorie, die er sich selbst auf Grund oberflächlicher Kenntniſsnahme der Schriften von Clausius, Arrhenius, van't Hoff u. s. w. construirt hat. *R.*

J. E. Trevor. Das Massenwirkungsgesetz [1]). — Die thermodynamische Entwickelung der Reactionsisotherme und der Reactionsisochore wird in kurzen Zügen gegeben. *R.*

G. Bredig. Ueber den Einfluſs der Centrifugalkraft auf chemische Systeme [2]). — Die Frage, ob durch den Einfluſs äuſserer Kräfte, z. B. durch die Gravitation, sich in einem ursprünglich homogenen Gemenge Concentrationsverschiedenheiten in der Richtung dieser Kräfte ausbilden, ist bereits von Gay-Lussac experimentell studirt. Derselbe stellte Versuche darüber an, ob eine Salzlösung in einer verticalen, 2 m langen Säule unter dem Einfluſs der Schwerkraft am unteren Ende der Säule eine andere Concentration annehme, als am oberen Ende. Er erhielt ein negatives Resultat, was verständlich ist, da neuerdings angestellte thermodynamische Rechnungen die mögliche Gröſse einer solchen Differenz als zu klein für die experimentelle Beobachtung ergeben. Von Des Coudres [3]) ist nun aber darauf hingewiesen, daſs man die Betrachtungen über den Einfluſs der Schwere auf die Concentration der Lösungen auch direct auf den Fall der Centrifugalkraft übertragen könne. In flüssigen Systemen werden die Concentrationsunterschiede, die in einer rotirenden Lösung längs des Radius auftreten können, sich im Allgemeinen wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit erst nach sehr langer Zeit bemerkbar machen. Dagegen versprechen gasförmige Systeme mit ihrer relativ viel gröſseren Diffusionsgeschwindigkeit viel schnellere Einstellung. Bredig wählte ein Gemisch von annähernd gleichen Volumen Wasserstoff und Jodwasserstoff. Die Gase wurden in eine weite, 15 bis 18 cm lange Glasröhre eingefüllt, die in der Mitte durch einen Glashahn mit weiter Bohrung in zwei Hälften getheilt war, und zu völlig gleichmäſsiger Durchmischung erst 60 Stunden lang sich selbst überlassen. Dann wurde die Röhre bei geöffnetem Hahn radial auf einer Centrifuge von 2500 Touren in der Minute befestigt und $1^1/_2$ bis 3 Stunden lang rotirt, obgleich eine Ueberschlagsrechnung die Einstellung des Gleichgewichts schon nach 20 Minuten vermuthen lieſs. Um das Rohr gegen eine ungleichmäſsige Erwärmung durch die verschieden starke Luftreibung zu schützen, wurde es mit einer dicken Korklage

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 372—374. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 459—472. — [3]) Ann. Phys. [2] 46, 296; 49, 284; Zeitschr. physik. Chem. 12, 143.

und einem Messingcylinder umgeben. Nach beendeter Rotirung wurde der Hahn so schnell als möglich geschlossen und beide Hälften wurden analysirt. Dies geschah, indem die in Spitzen ausgezogenen Rohrhälften unter 30 proc. Kalilauge abgebrochen und nach Absorption des Jodwasserstoffs mit Kalilauge ausgewogen wurden. Die Genauigkeit dieser Methode wurde an nichtcentrifugirten Rohren, wo also die beiden Analysenergebnisse identisch sein mufsten, geprüft und als hinreichend befunden. Die Versuche ergaben in der That das erwartete Resultat. Das System hatte sich so verschoben, dafs der Wasserstoff in der äufseren Hälfte merklich verdünnter geworden war als in der inneren. Da die Summe der Partialdrucke nach dem Arretiren gleich geworden war, so mufs also umgekehrt der Jodwasserstoff sich während der Rotation nach der Peripherie hin concentrirt haben und zwar in stärkerem Mafse als der Wasserstoff. Die Differenz der Wasserstoffconcentration betrug etwa 3 Proc. Auf Grund einer schon von Des Coudres aufgestellten Formel war es möglich, den Vorgang theoretisch zu berechnen, und das so erhaltene Resultat stimmte mit dem experimentell gefundenen in durchaus genügender Weise überein. Bredig erweiterte die theoretischen Betrachtungen durch allgemeine Ausdehnung auf homogene und inhomogene Systeme. Es ergiebt sich daraus z. B., dafs in einer gesättigten Lösung die Krystalle sich am inneren Ende des Radius auflösen und am äufseren niederschlagen würden. Auch für die Umwandlung von Salzen leitet Bredig in einzelnen Fällen interessante Resultate ab, so z. B. auch, dafs die Umwandlung von hydratischem Glaubersalz in das Anhydrid je nach der Tourenzahl der Centrifugirung in einem oder anderem Sinne verlaufen müfste. *R.*

F. A. Wolff. Ueber den Einflufs des Magnetismus auf chemische Reactionen [1]). — J. Remsen [2]) hat die Beobachtung mitgetheilt, dafs auf einer Eisenplatte, die über den Polen eines Magneten angebracht ist, darüber geschichtete Kupfersulfatlösung das Kupfer in Streifen absetzt, die senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien stehen, und hat daraus auf einen Zusammenhang zwischen dem Magnetismus und dem Verlauf der chemischen Umsetzung des Eisens mit dem Kupfersulfat geschlossen. Wolff beobachtete allerdings dieselbe Thatsache, sowie auch die Erscheinung, dafs die Stellen über den Magnetpolen von dem Angriff des Kupfersulfats verschont bleiben, doch glaubt er den von

[1]) Amer. Chem. J. 17, 122—139. — [2]) JB. f. 1881, S. 109.

Remsen angenommenen Einflufs des Magnetismus bestreiten zu sollen. Die Entstehung der Streifen führt er vielmehr auf eine Bewegung des gebildeten Eisensalzes zurück, das durch die magnetische Wirkung veranlafst wird, sich an den Stellen abzusetzen, wo das Feld seine gröfste Stärke besitzt. Die dann verursachten galvanischen Ströme erzeugen eine correspondirende Absetzung von Kupfersulfat. Auch die Bemerkungen von Hunt [1]) über den Einflufs des Magnetismus auf die Umsetzungen zwischen Silber und Kupfer, Silbernitrat und Eisensulfat, Quecksilber und Silber, Eisensulfat und Silber, auf die Krystallisation und auf die Reduction des Ferrosulfats konnten nicht bestätigt werden. *R.*

H. Arctowsky. Ueber die doppelte Umsetzung bei gasförmigen Körpern [2]). — Die Bildung von HgS aus $HgCl_2$ und SH_2 in wässeriger Lösung ist bekanntlich auf die Umsetzung der aus den beiden Elektrolyten $HgCl_2$ und SH_2 durch Dissociation entstehenden Ionen zurückzuführen. In anderen Lösungsmitteln, wo keine elektrolytische Dissociation stattfindet, z. B. in wasserfreiem Alkohol oder Aether, bleibt auch die erwähnte Reaction aus. Es war nun die Frage, wie die Verhältnisse sich im gasförmigen Zustande gestalten würden, da $HgCl_2$ und SH_2 verhältnifsmäfsig leicht flüchtig sind, das HgS aber schwerer flüchtig ist und die analoge Bedingung für die Ausfällung wie im Wasser gegeben ist. Bei einigen diesbezüglichen Versuchen erhielt Arctowsky das HgS thatsächlich in schönen, schwarzen Krystallen des künstlichen Metacinnabarits, die durch Ritzen mit einem harten Gegenstande in die rothe Modification übergingen. Auch Eisensulfid, Antimonsulfid, Zinnsulfid und Molybdänsulfid konnten in gleicher Weise erhalten werden. *R.*

Launcelot Andrews. Ueber den Status nascendi [3]). — Gegen die Auffassung des Verfassers, dafs die Annahme des Status nascendi überflüssig sei, hat Gregory [4]) eingewendet, dafs die bleichende Wirkung des Chlors ohne diese Annahme nicht erklärlich sei. Demgegenüber wird ausgeführt, dafs die Bleichwirkung auf die Entziehung von Wasserstoff unter Bildung von HCl zurückzuführen ist. Ebenso läfst sich die Reduction von salpetriger Säure zu Ammoniak durch Metalle ohne die Wirkung des nascenten Wasserstoffs durch die Bildung intermediärer Umwandlungsproducte erklären. *Hz.*

---

[1]) Phil. Mag. [3] 28, 4; 32, 252. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 213—223; Belg. Acad. Bull. [3] 20, 59—72. — [3]) Chem. News 71, 80—81. — [4]) JB. f. 1894, S. 368.

J. T. Cundall. Die Dissociation des flüssigen Stickstoffdioxyds. Theil II. Einflufs des Lösungsmittels [1]. — Cundall hatte bereits früher [2] einige colorimetrische Messungen über die Dissociation des Stickstoffdioxyds veröffentlicht, aus denen hervorging, dafs dieselbe fortschreitet mit zunehmender Verdünnung und zunehmender Temperatur. In der vorliegenden Abhandlung werden Lösungen des Dioxyds in Chloroform, Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, Methylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol, Aethylbromid, Aethylenbromid, Bromoform, Siliciumtetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Eisessig untersucht, um den Einflufs des Lösungsmittels auf den Grad der Dissociation festzustellen. Es ergab sich, dafs der Dissociationsgrad bei gleicher Verdünnung sehr stark von der Natur des Lösungsmittels abhängt, im Allgemeinen zwar mit der Anzahl der im Molekül desselben vereinigten Atome zunimmt, jedoch in keiner einfachen Beziehung zum Molekulargewicht steht. Cundall macht den Versuch, das Dissociationsvermögen der einzelnen Stoffe aus „Atomfactoren“ für die einzelnen Atome des Moleküls additiv zu berechnen. Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Dissociationsgraden läfst aber so viel zu wünschen übrig, dafs mit Sicherheit behauptet werden kann, dafs das Dissociationsvermögen keine additive, sondern eine sehr wesentlich constitutive Eigenschaft ist. Aus einer Berechnung der Dissociationswärmen in Chloroform und in Kohlenstofftetrachlorid schliefst Cundall, dafs im zweiten Falle neben der Dissociation noch eine zweite exothermische Reaction hergeht, die in einer Einwirkung des Lösungsmittels besteht. *R.*

W. Brühl. Ueber die Constitution des Wassers und die Ursache seiner Dissociationskraft [3]. — In wässerigen Lösungen sind die Salze, Säuren und Basen mehr oder weniger dissociirt, jedenfalls aber stärker als in anderen Lösungsmitteln. Ferner ist bekannt, dafs manche Arten von organischen Körpern, die in anderen Lösungsmitteln Doppelmoleküle bilden, im Wasser diese Neigung nicht zeigen und als Einzelmoleküle auftreten. So verhalten sich namentlich die Fettsäuren, Oxime, Alkohole u. s. w. Neben dem Wasser zeigen Alkohole, Ester, Aether, Ketone, Phenole u. s. w. ebenfalls eine gewisse dissociirende Kraft, was z. B. daraus hervorgeht, dafs sie mit Chlorwasserstoffgas beladen ein

[1] Chem. Soc. J. 67, 799—811; Chem. News 72, 56. — [2] JB. f. 1891, S. 260. — [3] Ber. 28, 2866—2868; Zeitschr. physik. Chem. 18, 514—518.

wenn auch manchmal geringes Leitvermögen besitzen, während Lösungen von Chlorwasserstoff in Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen gar nicht leiten. Wie die dissociirende Kraft der genannten Lösungsmittel zu Stande kommt, insbesondere aber, weshalb das Wasser in dieser Hinsicht alle bekannten Stoffe weit übertrifft, glaubt Brühl aus der Wirkung der supplementären Valenzen des vierwerthigen Sauerstoffs, von dem ja nur zwei im Wasser an Wasserstoffatome gebunden sind, erklären zu können. Als wesentliche Stütze dieser Hypothese zieht er die Thatsache heran, daſs auch alle diejenigen organischen Lösungsmittel, welche als gut dissociirende Medien bekannt sind, nämlich die Alkohole, Ester, Ketone, Phenole, Urethan u. s. w., Sauerstoff enthalten, während die nicht dissociirenden Substanzen, wie die Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Chlorkohlenstoff u. s. w., sämmtlich sauerstofffrei sind. Ferner sind auch die vorzugsweise associationsfähigen Körper, nämlich die Carbonsäuren, Alkohole, Oxime, Sauerstoffverbindungen, und daſs ganz besonders das Wasser complexe Molekularaggregate bildet, ist ebenfalls festgestellt. Es hat also viel Wahrscheinlichkeit für sich, daſs die ungesättigten Valenzen des Sauerstoffs mit der dissociirenden Kraft in Verbindung zu bringen sind. Das Wasser hat den relativ gröſsten Sauerstoffgehalt unter den erwähnten Stoffen und auch die gröſste Dissociationskraft, dann folgt unter den Alkoholen zunächst Methylalkohol, während die höheren Homologen zunehmend schwächer werden, weil die Concurrenz um das Sauerstoffatom hier gröſser ist. Noch sauerstoffreicher als das Wasser ist das Wasserstoffsuperoxyd und dieses sollte darum noch stärker dissociirend wirken. Auch wenn man die Constitution desselben folgendermaſsen annimmt: H–O≡O–H, so könnte die dreifache Bindung doch leicht gespalten werden und Valenzen frei werden lassen. Experimentell wird sich die Dissociationskraft aus Leitfähigkeitsmessungen an gelösten Substanzen wegen der groſsen Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds wohl kaum nachweisen lassen, vielleicht gelingt dies aber durch Bestimmung der Dielektricitätsconstante, die ja der dissociirenden Kraft proportional ist.

R.

M. Rudolphi. Ueber die Gültigkeit der Ostwald'schen Formel zur Berechnung der Affinitätsconstanten [1]. — Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz $K = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$ trifft bekanntlich

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 385—426.

nur für schwache Elektrolyte zu, bei stark dissociirten Stoffen dagegen versagt es vollkommen. Rudolphi hat auf rein empirischem Wege eine neue Beziehung aufgestellt $K = \frac{\alpha^2}{\sqrt{v}(1-\alpha)}$, die an einer Reihe von Stoffen geprüft wird. Die dazu erforderlichen Dissociationsgrade bei verschiedenen Concentrationen gewinnt er mittelst Division der für die entsprechenden Lösungen ermittelten Leitfähigkeiten durch die Leitfähigkeit bei einer sehr grofsen Verdünnung. Die Leitfähigkeiten sind durchweg den Tabellen in Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie entnommen. Die Formel von Rudolphi genügt der Bedingung, für alle Concentrationen dieselbe Constante K zu ergeben, weit besser als die Ostwald'sche Formel. Vollkommen denselben Werth hat die Constante jedoch auch hier noch nicht, es findet ein unverkennbares Ansteigen derselben mit zunehmender Verdünnung statt. Rudolphi vermuthet, dafs der Grund hierfür in den zu klein angenommenen λ_∞-Werthen zu suchen ist. Im zweiten Theile der Arbeit wird der Einflufs der Temperatur auf den Werth der Constanten K untersucht, für Temperaturen von 18 bis 100° nach den Leitfähigkeitsbeobachtungen von Krannhals. Für eine Anzahl von Stoffen scheinen die Constanten sich nicht bei Aenderung der Temperaturen zu verschieben, bei anderen findet eine geringe Zunahme oder Abnahme statt. Besonders häufig tritt die letztere hervor und zwar bei solchen Salzen, wo die Dissociation mit steigender Temperatur abnimmt. In einem dritten Theile werden die Constanten verglichen, die sich für denselben Elektrolyten nach Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Beobachter ergeben. Die Uebereinstimmung ist meist eine gute zu nennen. Als specielle Schlüsse zieht Rudolphi aus dem von ihm berechneten Zahlenmaterial, dafs analoge Salze annähernd gleiche Constanten haben, dafs dieses auch für die Säuren gilt, und dafs die Constanten der Säuren durchweg höher sind, als die ihrer entsprechenden Salze. Zum Schlufs bemerkt Rudolphi, dafs die Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch seine Formel leider nicht so gut bestätigen, wie die anderen von ihm benutzten Beobachtungsreihen. Den Grund sucht er in der Ungenauigkeit der λ_∞-Werthe. *R.*

J. H. van't Hoff. Ueber das Verdünnungsgesetz bei Salzen [1]). — Die von Rudolphi [2]) empirisch gefundene Beziehung zwischen dem Dissociationsgrad starker Elektrolyten und der Verdünnung der Lösung,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 300—304. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{\alpha}},$$

gestaltet van't Hoff durch eine kleine Aenderung um in

$$K^2 = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v},$$

wodurch sie sich den Thatsachen noch etwas besser anzuschliefsen scheint. Die physikalische Bedeutung auch dieser Formel ist freilich zur Zeit noch unklar, doch ist immerhin bemerkenswerth, dafs die Formel die experimentell gefundenen Dissociationsgrade mit guter Annäherung als Functionen der Verdünnung wiedergiebt. Die Ueberlegenheit der Rudolphi'schen Formel gegenüber geht besonders daraus hervor, dafs die Werthe der Constante K nicht so stark mit der Verdünnung ansteigen, wenngleich dies auch hier nicht vollständig beseitigt ist. *R.*

F. Kohlrausch. Ueber die Formel von van't Hoff für das Verdünnungsgesetz bei Salzen [1]). — Die von van't Hoff [2]) als Abänderung der Rudolphi'schen Beziehung gegebene Formel für das Verdünnungsgesetz kann geschrieben werden $C_j^3 = Const.\, C_s^2$, wo C_j die Concentration der Ionen, C_s die des nichtdissociirten Salzes bedeutet. Diese Formel läfst sich in die sehr übersichtliche Gestalt bringen:

$$\frac{C_j}{C_s} = \frac{Const.}{C_s^{1/3}}.$$

Indem man weiter beachtet, dafs $C_s^{1/3}$ die lineare Dichtigkeit der Moleküle oder $C^{-1/3}$ den mittleren Abstand v derselben darstellt, erhält man

$$\frac{C_j}{C_s} = Const.\, v_s,$$

d. h. das Verhältnifs von Ionen zu nichtdissociirten Molekülen wächst dem linearen Abstand der letzteren proportional. Dies wäre eine ganz überraschende Beziehung. *R.*

J. H. Kastle und B. C. Keiser. Ueber die Bestimmung der Säureaffinität auf colorimetrischem Wege mit Hülfe von Kaliumdichromat [3]). — Wird zu einer Lösung von Kaliumdichromat das Salz einer schwachen Säure, z. B. Natriumacetat, gesetzt, so geht eine Umsetzung im folgenden Sinne vor sich: $2\,NaCH_3COO + K_2Cr_2O_7 + H_2O = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2\,CH_3COOH$. Mit dieser Umwandlung des Dichromats in Monochromat ist eine ent-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 662. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Amer. Chem. J. 17, 443—449.

sprechende Aenderung der Farbe verbunden und hieraus läſst sich auf colorimetrischem Wege der Grad des eingetretenen Zerfalles beobachten. Die Gröſse desselben wird dann in der Weise ermittelt, daſs eine Vergleichslösung von Kaliumdichromat allmählich mit Natriumhydroxyd versetzt wird, bis der Farbenton der gleiche geworden ist wie im ersten Falle. Aus diesem Kampfe der betreffenden schwachen Säure und der Chromsäure um die Basis des schwachen Salzes konnte die Affinität einiger schwacher Säuren durch folgende Verhältniſszahlen ausgedrückt werden:

Essigsäure	65,6	Benzoësäure	124,0
Ameisensäure	153,0	Crotonsäure	74,6
Buttersäure	47,0	Monochloressigsäure	3,99

Während für schwache Säuren die Affinitätsgröſsen zu einander nahe in demselben Verhältniſs stehen, wie durch die Verseifung des Methylacetats, die Rohrzuckerinversion und die Leitfähigkeitsbestimmungen gefunden wird, trifft dies für stärkere Säuren, z. B. die Monochloressigsäure, nicht mehr zu. Die Methode ist demnach nicht anwendbar auf starke Säuren, ferner auf zweibasische Säuren und naturgemäſs nicht auf Säuren mit gefärbten Anionen. *R.*

R. Wegscheider. Affinitätsconstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren [1]). — Die unsymmetrischen zweibasischen Säuren können zwei isomere einwerthige Ionen bilden auſser den zweiwerthigen Ionen und den Wasserstoffionen. Eine einfache Berechnung lehrt, daſs die Mengen der gebildeten isomeren Ionen sich wie die Affinitätsconstanten der beiden Carboxyle verhalten. Daraus ergiebt sich dann weiter die Beziehung, daſs die Affinitätsconstante einer zweibasischen Säure gleich ist der Summe der Affinitätsconstanten der beiden Carboxyle, und wenn die Säure symmetrisch ist, so muſs folglich die gesammte Affinität doppelt so groſs sein, wie diejenige des einfachen Carboxyls. In grober Annäherung lassen sich die Affinitätsconstanten substituirter Säuren aus der Affinität der Muttersubstanz durch Multiplication mit einem Factor ableiten, der von der Natur und Stellung der Substituenten abhängt und somit bei analoger Substitution nahe constant sein soll. Sind daher k_1 und k_2 die Affinitätsconstanten einer zweibasischen Säure bezüglich der zwei möglichen Spaltungen, k_α und k_β die Constanten der zugehörigen Estersäuren, so ist nach dem eben Gesagten: $k_\alpha = ak_1$, $k_\beta = ak_2$ und $k_\alpha + k_\beta = a(k_1 + k_2) = ak$. Zur Berechnung von a für Methylestersäuren giebt Wegscheider folgende Zahlen:

[1]) Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 111—116; Monatsh. Chem. 16, 153—158.

	k	k_α	k_β	$a = \frac{k_\alpha + k_\beta}{k}$
Bernsteinsäure	0,0068	0,00376	0,00326	0,96
Weinsäure	0,097	0,046	0,046	0,95
Phtalsäure	0,121	0,0656	0,0656	1,08
Camphersäure	0,00225	0,000795	0,00108	0,83
Hemipinsäure	0,195	0,016	0,130	1,01

ebenso für Aethylestersäuren:

	k	k_α	$a = \frac{2\,k_\alpha}{k}$
Bernsteinsäure	0,0068	0,00302	0,89
Korksäure	0,00296	0,00146	0,99
Sebacinsäure	0,00276	0,00143	1,04
Methylmalonsäure	0,086	0,0387	0,90
Dimethylmalonsäure	0,076	0,0304	0,80
Fumarsäure	0,093	0,0473	1,02
Phtalsäure	0,121	0,0551	0,91

Die Constante a ist im ersten Falle durchschnittlich 0,97, im zweiten 0,94, und da in Folge specieller constitutiver Einflüsse eine ganz vollständige Constanz der a-Werthe nicht zu erwarten ist, kann man sich mit den erhaltenen Zahlen begnügen. Da a nahezu in beiden Fällen gleich 1 ist, erhält man also in grober Annäherung folgende Regeln, die zudem nicht ausnahmslos gültig sind. 1. Die Affinitätsconstante einer symmetrischen zweibasischen Säure ist doppelt so grofs als die ihrer Methyl- oder Aethylestersäuren. 2. Die Affinitätsconstante einer asymmetrischen zweibasischen Säure ist gleich der Summe der Affinitätsconstanten der zwei isomeren Methyl- oder Aethylestersäuren. *R.*

H. Jahn. Ueber die Abhängigkeit des Dissociationszustandes einiger Säuren der Fettreihe von der Temperatur[1]. — Von Arrhenius sind die Dissociationswärmen einiger Säuren aus den Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit berechnet und als sehr geringfügig gefunden worden. Um das experimentelle Material zu vermehren, liefs Jahn durch E. Schröder eine Anzahl diesbezüglicher Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausführen an wässerigen Lösungen der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure. Die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 72—90.

Lösungen waren einfach normal bis $^1/_{128}$ normal, die Temperaturen variirten zwischen 10 und 50°. Um das auf unendlich grofse Verdünnungen bezügliche Leitvermögen zu ermitteln, wurden bei den verschiedenen Temperaturen $^1/_{100}$ normale Salzsäurelösung, $^1/_{200}$ normale Kochsalzlösung, sowie die $^1/_{200}$ normalen Lösungen der Natriumsalze der verschiedenen Säuren durchgemessen. Macht man die Annahme, dafs diese Substanzen in den angegebenen Lösungen so gut wie vollständig in ihre Ionen zerfallen sind, so erhält man nach dem Gesetze von Kohlrausch das der vollständigen Dissociation, also unendlichen Verdünnung, entsprechende Leitvermögen der Säure durch die Beziehung: $\lambda_\infty = \lambda_{HCl} - \lambda_{NaCl} + \lambda_{NaR}$. Mit den so berechneten Werthen für λ_∞ und den gefundenen λ wurde die Ostwald'sche Verdünnungsformel einer Prüfung für die einzelnen Säuren unterzogen und in allen Fällen gut bestätigt gefunden. Es ergab sich dann das weitere sehr bemerkenswerthe Resultat, dafs die unter Ausschlufs der concentrirteren Lösungen gewonnenen Mittelwerthe für die Dissociationsconstante von der Temperatur so gut wie unabhängig sind. Daraus folgt, dafs die Steigerung der Leitfähigkeit der Säurelösungen mit steigender Temperatur so gut wie ausschliefslich der Abnahme der den Ionen entgegenstehenden Bewegungshindernisse und nicht einer Dissociationszunahme zuzuschreiben sind. Bei der Valeriansäure würde sogar ein Rückgang der Dissociation zu constatiren sein, doch ist dieses Resultat mit Vorsicht aufzunehmen, da schon geringe Verunreinigungen von erheblichem Einflufs auf die Dissociationsverhältnisse sein können. Die Dissociationswärmen wurden nach einer Formel berechnet, deren Ableitung Jahn kurz entwickelt:

$$Q = \frac{1}{0{,}50804} T^2 \frac{2\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda} \left(\frac{1}{\lambda_\infty} \frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T} - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)$$

und die mit der früher von Arrhenius angegebenen Formel identisch ist. Wie zu erwarten war, sind die Dissociationswärmen der betrachteten Säuren negativ — d. h. die Dissociation geht unter Wärmeaufnahme vor sich — und von nur geringem Betrage. Die für die einzelnen Verdünnungen gewonnenen Zahlen schwanken in Folge des starken Einflusses der Versuchsfehler naturgemäfs beträchtlich. Sieht man von ganz extremen Werthen ab, so liegen die Zahlen für

Ameisensäure .	zwischen	145	und	200	Buttersäure . .	zwischen	104	und	165
Essigsäure . .	„	330	„	445	Isobuttersäure	„	129	„	171
Propionsäure .	„	240	„	360					

In der Gröfsenordnung stimmen sie mit den von **Arrhenius** berechneten (Essigsäure 300) überein. *R.*

P. A. **Trübsbach**. Die Affinitätsgröfsen der Ureïde und Isonitrosoderivate[1]. — Von W. **Ostwald**[2] wurde bemerkt, dafs die Parabansäure bei Untersuchung ihres elektrischen Leitvermögens ein aufsergewöhnliches Verhalten zeigte. **Trübsbach** fand dies bestätigt und konnte eine Erklärung nach systematischer Behandlung des Falles durch Folgendes geben. Die Parabansäure scheint sich in wässeriger Lösung allmählich hydrolytisch zu spalten unter Bildung von Carbamidoxalat, dessen elektrisches Leitvermögen mit demjenigen des Endzustandes der Parabansäure gut übereinstimmt. Die Spaltung geht demnach vor sich unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O und nicht wird unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O die Oxalursäure gebildet, wie wohl zunächst zu erwarten wäre. Die Parabansäure ist also ein salziger, neutral reagirender Körper, der sich aber leicht hydrolytisch spaltet und dann sauer reagirt auf Kosten der entstandenen Oxalsäure. Es wäre deshalb zweckmäfsig, den Namen Parabansäure durch die zutreffendere Bezeichnung „Oxalylharnstoff" zu ersetzen. Aufser der Parabansäure wurde in gleicher Weise noch eine ähnliche Reihe ähnlicher Stoffe untersucht und gleichfalls wurden hier Hinweise auf ihre Constitution oder in wässeriger Lösung sich abspielende Umsetzungen gewonnen. *R.*

J. **Walker** und E. **Aston**. Die Affinität schwacher Basen[3]. — Die Stärke sehr schwacher Basen wird am zweckmäfsigsten gemessen, wenn man sie mit dem Wasser in Wettbewerb um eine Säure treten läfst, d. h. also aus dem Grade ihrer hydrolytischen Dissociation. Je schwächer die Basis ist, um so gröfser mufs der hydrolytische Zerfall sein, um so gröfser ist der in Freiheit gesetzte Betrag an freier Säure. **Walker** und **Aston** benutzten die Methode der Rohrzuckerinversion, um den Gehalt der Lösungen an freien Wasserstoffionen festzustellen. Sie bestimmten den Fortschritt der Reaction bei 60° aus dem optischen Drehungsvermögen nach verschiedenen Zeitintervallen und berechneten nach der Gleichung für monomolekulare Umsetzungen die Geschwindigkeitsconstante C der Inversion. Für eine $^1/_{30}$ normale HCl-Lösung war die Constante 0,0113, nach Zusatz einer der Salzsäure äquivalenten Menge Pyridin sank dieselbe bis auf 0,000221, d. h. bis auf $^1/_{50}$ ihres früheren Betrages. Hieraus ist

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. **16**, 708—728. — [2] J. pr. Chem. **32**, 373. — [3] Chem. Soc. J. **67**, 576—586; Chem. News **71**, 280.

der Schlufs zu ziehen, dafs $^1/_{50}$ der HCl sich noch in Freiheit befindet oder der Grad der Hydrolyse des salzsauren Pyridins 2 Proc. beträgt. Die Constanten und die Grade des hydrolytischen Zerfalls betrugen für die untersuchten Basen:

		Proc.			Proc.
Pyridin	C = 0,000221	2	Glykogen . .	C = 0,00327	29
Monomethylanilin	0,000236	2,1	Asparagin . .	0,00376	34
Chinolin	0,000236	2,1	Acetamid . .	0,0101	90
Paratoluidin . .	0,000337	3	Harnstoff . .	0,0109	92
Anilin	0,000485	4,5	Thioharnstoff	0,0110	97
Orthotoluidin . .	0,000606	5,5	Propionitril .	0,0110	97

In gleicher Weise wurde auch der hydrolytische Zerfall einiger anorganischer Salze bei 80° bestimmt. Die gefundenen Werthe betrugen hier für halbäquivalentnormale Lösungen:

Cadmiumnitrat . . .	C = 0,000154	0,014 Proc.
Zinknitrat	0,000207	0,019 „
Bleinitrat	0,00159	0,15 „
Aluminiumnitrat . .	0,0077	0,7 „
$^1/_{1000}$ HNO_3	0,00225	—

R.

A. A. Noyes und Ch. G. Abbot. Eine Prüfung der Principe der Löslichkeitsbeeinflussung und ein Vergleich der daraus und aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dissociationswerthe [1]. — Die zuerst von Nernst gemachte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Fall gesättigter Lösungen von Salzen führt unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation auf die folgenden beiden Sätze: Die undissociirte Menge des Salzes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt constant, wenn ein anderes Salz zugesetzt wird, und das Product der Mengen der Ionen des die Lösung sättigenden Salzes bleibt auch constant. Die strenge Gültigkeit dieser Sätze, besonders des zweiten, ist jedoch noch nicht festgestellt worden. Zweifel darüber entstehen erstens von der theoretischen Seite betreffend die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes in diesem Falle, da die aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelte Dissociation von Salzen die Forderungen dieses Gesetzes in Bezug auf ihre Aenderung mit der Verdünnung nicht erfüllt. Andererseits haben die bisher versuchten experimentellen Bestätigungen (Nernst, Noyes, Arrhenius) noch keineswegs befriedigende Resultate ergeben, Arrhenius ist sogar auf Grund der beobachteten Löslichkeitserniedrigungen zu anderen Dissociationswerthen gelangt, als die Leitfähigkeitsmessungen ergeben.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 125—138.

Freilich ist seinen Rechnungen der principielle Fehler vorzuwerfen, dafs er die Dissociation des sättigenden und des beeinflussenden Salzes als gleich angenommen hat. Noyes und Abbot unternahmen es, eine erneute Prüfung der beiden Principien durchzuführen und zwar nach einer Methode, welche keiner anderen Daten und Annahmen, als der Löslichkeitswerthe und -principe selbst bedarf. Solange man nur — wie bisher immer geschah — den Einflufs eines löslichen Salzes auf die Löslichkeit eines schwerlöslichen bestimmt, ist eine weitere Annahme unentbehrlich. Nimmt man aber zwei Salze, beide in gesättigter Lösung, und untersucht man den Einflufs eines jeden auf die Löslichkeit des andern, so hat man alles Nöthige zur Berechnung sämmtlicher Dissociationswerthe. Werden die beiden Löslichkeitsprincipien auf jedes der beiden Salze angewendet, so erhält man vier Gleichungen, in denen als die vier Unbekannten die beiden Dissociationswerthe vor und die beiden nach der Vermischung der Salze auftreten. Dieselben können also berechnet werden und die ursprünglichen Dissociationswerthe für jedes Salz, d. h. die in der reinen gesättigten Lösung des Salzes geltenden müssen dieselben bleiben, mit welchem zweiten Salze das erste auch combinirt wurde. Wenn dies durch den Versuch bestätigt wird, gelten die Löslichkeitsprincipien, sonst nicht. Als geeignet für die Versuche wählten Noyes und Abbot die drei Salze Thalliumchlorid, Sulfocyanat und Bromat, deren gesättigte Lösungen nahezu den gleichen Normalgehalt (0,025, 0,028 und 0,022) haben und die ohne zu grofse Mühe analytisch neben einander nachweisbar sind. Das Sulfocyanat und das Chlorid konnten vom Bromat leicht durch Fällen mit Silbernitrat in höherer Temperatur getrennt werden, das Sulfocyanat wurde neben dem Chlorid gefällt nach einer Angabe von Diehl durch Kupfersulfat und schweflige Säure. Aus den Löslichkeiten der drei Salze allein und in Combination mit jedem der beiden anderen wurden mit Hülfe der vier oben erwähnten Gleichungen die Dissociationsgrade in gesättigter Lösung — ohne weiteren Zusatz — berechnet:

für $TlCSN$	in Combination mit	$TlCl$	86,7 Proc.
$TlCSN$	„ „ „	$TlBrO_3$	86,6 „
für $TlBrO_3$	„ „ „	$TlCl$	89,9 „
$TlBrO_3$	„ „ „	$TlCSN$	91,1 „

Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der Versuchsfehler befriedigend und die Löslichkeitsprincipien können daher als bestätigt angesehen werden. Eine weitere Frage war die, ob die so ermittelten Dissociationsgrade identisch sind mit den aus den

Leitfähigkeiten sich ergebenden. Zu diesem Zwecke wurden die Leitfähigkeiten der drei gesättigten Lösungen und sehr verdünnter Lösungen derselben Salze (etwa $^1/_{1000}$ normal) gemessen. Aus den letzteren Werthen wurde die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung durch Extrapolirung abgeleitet. Die so berechneten Dissociationsgrade stimmen gut mit den aus der Löslichkeitsbeeinflussung gefundenen überein:

	aus der Löslichkeit	aus der Leitfähigkeit
TlCl	86,5	86,6
TlSCN	86,6	85,6
$TlBrO_3$	90,2	89,0

Im Gegensatz zu der Beobachtung von Arrhenius findet sich also keine Abweichung zwischen den beiden Dissociationswerthen für die genannten Salze. *R.*

H. Goldschmidt. Die molekulare Löslichkeitserhöhung. I[1]). — Nach Nernst's Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung soll die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch den Zusatz eines Nichtelektrolyten, der auf das Salz ohne chemische Einwirkung ist, nicht geändert werden. Für krystallwasserfreie Salze ist dies im Allgemeinen zutreffend, indem die Aenderung der Löslichkeit höchstens eine geringe bleibt, wenn der Zusatz nicht in zu grofser Menge erfolgt. Anders liegen die Verhältnisse aber bei krystallwasserhaltigen Salzen. Hier wird die Löslichkeit durch den Zusatz eines Nichtelektrolyten erhöht und zwar durch molekulare Mengen verschiedener Körper in gleicher Stärke. Einem krystallwasserhaltigen Salze kommt nämlich eine ganz bestimmte Umwandlungstemperatur zu, oberhalb deren es sein Wasser abgiebt und in das Anhydrid oder auch zunächst in ein wasserärmeres Hydrat übergeht. Dieser Umwandlungspunkt entspricht vollständig dem Schmelzpunkt und wird ebenso durch den Zusatz eines Fremdkörpers erniedrigt. Da sich im Umwandlungspunkt die Löslichkeitscurven des Hydrats und des Anhydrids (oder des wasserärmeren Hydrats) schneiden, so folgt, dafs eine Verlegung desselben auch eine Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse zur Folge haben mufs und zwar, wie Goldschmidt an der Hand einer graphischen Darstellung zeigt, stets in dem Sinne, dafs die Löslichkeit des Hydrats durch den Zusatz eines Nichtelektrolyten

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 145—163.

vergröfsert wird. Die Gröfse dieser Löslichkeitserhöhung kann bestimmt werden aus der Erniedrigung der Umwandlungstemperatur, die in Analogie der von van't Hoff gegebenen Ableitung für die Schmelzpunktserniedrigung zu berechnen ist, und durch Anwendung der sogenannten Reactionsisochore. Die hier nicht im Einzelnen wiederzugebenden Rechnungen liefern eine Formel für die Löslichkeitserhöhung, die erkennen läfst, dafs der Zusatz eines Nichtelektrolyten die Löslichkeit des Hydrats in allen Fällen erhöht, wo bei der Anhydrisirung Wärme absorbirt wird, und dafs molekulare Mengen die gleiche Löslichkeitserhöhung hervorbringen. Wenn bei der Umwandlung nicht eine vollständige, sondern nur eine theilweise Wasserabgabe erfolgt, so bleiben die Verhältnisse im Princip genau dieselben. Zur experimentellen Prüfung wählte Goldschmidt das Paranitrophenolnatrium, das ein hellgelb gefärbtes Tetrahydrat und ein orangegelb gefärbtes Bihydrat bildet. Dieses Salz bietet nämlich den grofsen Vortheil, dafs seine quantitative Bestimmung sehr einfach durch Titration mit Salzsäure oder Schwefelsäure auszuführen ist, am besten unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Die Temperatur, bei welcher das Tetrahydrat in das Bihydrat übergeht, wurde mittelst eines kleinen, mit Petroleum gefüllten Dilatometers zu etwa 36° bestimmt. Die Löslichkeitscurven der beiden Hydrate ermittelte Goldschmidt mit Hülfe des von van Deventer beschriebenen Apparates. Ihr Schnittpunkt, der den Umwandlungspunkt repräsentirt, lag bei 35,79°, so dafs also beide Bestimmungen des letzteren gut zusammenfallen. Die Löslichkeiten in normalen Lösungen der folgenden Nichtelektrolyte: Harnstoff, Glycerin, Aceton, Acetonitril, Propionitril, Urethan und Aethylalkohol wurden mit demselben Apparate festgestellt. In allen Lösungen, mit Ausnahme der alkoholischen, zeigte sich die erwartete Erhöhung der Löslichkeiten beider Hydrate. Das anormale Verhalten des Alkohols könnte wohl darin begründet sein, dafs ein Alkoholzusatz die Löslichkeit anhydrischer Salze stark verringert, wie schon durch Untersuchungen von Schiff, Gerardin und von Bodländer festgestellt ist. Die Löslichkeit in den Alkoholgemischen ist nahezu dieselbe wie im reinen Wasser, auch der Umwandlungspunkt wird fast gar nicht verschoben, so dafs Alkohol also gar nicht als Fremdkörper zu wirken scheint. Die molekulare Erhöhung der Löslichkeit wurde berechnet zu 1,022. In der That stimmten die experimentell gefundenen Werthe hiermit gut überein, sie waren für Harnstoff 1,017, Glycerin 1,019, Aceton 1,022, Urethan 1,015. *R.*

R. Löwenherz. Die Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes durch Zusatz von Fremdkörpern[1]. — Ebenso wie die Schmelzpunkte von Wasser, Benzol u. s. w. durch Auflösung fremder Stoffe herabgesetzt werden, ist dies natürlich auch für geschmolzene Salze, z. B. Glaubersalz, der Fall. Löwenherz führte in der bekannten Weise einige dementsprechende Versuche aus, zunächst durch Hinzufügung von Nichtelektrolyten (Harnstoff, Glykocoll, Traubenzucker, Formamid, Glycerin). Es ergab sich, dafs die Erniedrigung des Schmelzpunktes der Concentration des zugesetzten Fremdkörpers proportional war, und zwar betrug die molekulare Depression hier durchschnittlich 32,6. Nahezu dieselbe Depression verursachten Natriumsalze, weil deren Dissociation durch den schon vorhandenen grofsen Ueberschufs an Natriumionen fast gänzlich zurückgedrängt wurde. Beim Zusatz von Sulfaten sollte in analoger Weise die Depression den normalen Werth zeigen, dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr erreichen die Gefrierpunktserniedrigungen hier etwa den doppelten Betrag. Löwenherz erklärt dies daraus, dafs z. B. K_2SO_4 sich fast vollständig in $\overset{+}{K}$ und $K\overset{-}{SO_4}$ dissociirt, welche beiden Ionengattungen in dem dissociirten Glaubersalz noch nicht vorhanden sind. Eine Dissociationsbeeinflussung kann darum hier nicht stattfinden. Es wäre indessen nicht unmöglich, dafs hier vielleicht die Bildung von Doppelsulfaten eine gewisse Rolle spielt. Der Zusatz von ungleichionigen Salzen hatte den erwarteten Erfolg, dafs je nach der Anzahl der gebildeten Ionen die Depression den doppelten oder dreifachen Werth des normalen Betrages aufwies. Der zweite Theil der Abhandlung beschäftigt sich mit der auch beim Glaubersalz eintretenden Erscheinung, dafs die Löslichkeit krystallwasserhaltiger Salze durch die Gegenwart von Nichtelektrolyten geändert wird, wodurch die Löslichkeitscurven und damit die Schnittpunkte der Curven des Hydrats und Anhydrids verschoben werden. Der neue Schnittpunkt mufs dann bei der Temperatur liegen, bis zu welcher der Schmelzpunkt bei demselben Zusatz des Nichtelektrolyten herabgedrückt wird. Löwenherz bestimmte die Löslichkeit des Natriumsulfats in reinem Wasser und in einer etwa 10 proc. Harnstofflösung in dem Temperaturintervall von 21 bis 40°. Mit Hülfe dieser Resultate wurden die beiden Curvensysteme für die Löslichkeiten des Hydrats und des Anhydrids festgestellt. Der Schnittpunkt lag im Falle der rein wässerigen Lösung bei 32,46° und bei der harnstoffhaltigen Lösung

[1] Zeitschr. physik. Chem. 18, 70—90.

bei 29,35°. Der Schmelzpunkt des Glaubersalzes war in guter Uebereinstimmung hiermit bei 32,39° gefunden, der Schmelzpunkt des Glaubersalzes bei Zusatz der entsprechenden Menge Harnstoff bei 29,26°. Die Depressionsconstante wurde nach der van't Hoff'schen Formel auch theoretisch berechnet und ebenso die geforderte Löslichkeitsdepression. Beide Zahlen schlossen sich den Versuchen gut an. *R.*

A. E. Baur. Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege[1]. — Das von Cohen und Bredig[2] beschriebene Umwandlungselement benutzte Baur zur Untersuchung zweier Gleichgewichtszustände. 1. Das Natriumphosphat bildet ein Hydrat mit 12 Mol. Wasser, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, das in höherer Temperatur in ein Hydrat mit $7H_2O$ übergeht. Aus den elektromotorischen Kräften des Umwandlungselementes bei verschiedenen Temperaturen ermittelte Baur auf graphischem Wege die Gleichgewichtstemperatur bei 36,5 bis 36,8°. 2. Das Doppelsalz HgJ_2, $2AgJ$ ist gelb gefärbt und nimmt bei etwa 50° plötzlich eine rothe Färbung an. Diese Farbänderung darf jedoch nicht auf eine Dimorphie zurückgeführt werden, sondern hat, wie Baur durch Versuche nachwies, ihren Grund in dem Zerfall des Salzes in $2AgJ$ und das rothe HgJ_2. Die Löslichkeit des Doppelsalzes und seiner Bestandtheile konnte leider nicht über Temperaturen von 53° hinaus verfolgt werden, weil an den Quecksilberelektroden das HgJ_2 lebhaft zu HgJ reducirt wurde und zwar schneller, als sich das HgJ_2 durch Auflösung ersetzen konnte. Bis zu 53° hinauf wurden die Messungen ausgeführt, der Umwandlungspunkt war dort jedoch noch nicht erreicht. *R.*

J. H. van't Hoff, E. Cohen und G. Bredig. Zur Theorie des Umwandlungselementes ohne metastabile Phase[3]. — Das Glaubersalz wandelt sich bei 33,2° in Natriumsulfatanhydrid um, wie Bredig und Cohen fanden. Man kann diese Umwandlung messend verfolgen durch Untersuchung von Concentrationselementen zwischen 20 bis 45°, die bestehen aus einer concentrirten Lösung von Glaubersalz oder oberhalb 33,2° von Natriumsulfatanhydrid und einer normalen, $^1/_2$-normalen oder $^1/_4$-normalen Natriumsulfatlösung. Der galvanische Strom kommt in diesen Ketten so zu Stande, dafs die stärkere Lösung denselben benutzt, um in die verdünntere überzugehen, die letztere hingegen, um sich zu concentriren. Ersteres findet statt, indem sich das nega-

[1] Zeitschr. physik. Chem. 18, 180—182. — [2] JB. f. 1894, S. 273. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 16, 453—457.

tive SO_4-Ion mit dem Quecksilber zu Sulfat verbindet. Das Quecksilber wird dadurch negativ elektrisch, die Lösung positiv. Durch den umgekehrten Vorgang, die Aufnahme von SO_4 aus dem Mercurosulfat unter Zurücklassung von Quecksilber kann die verdünntere Lösung sich concentriren und ladet sich dabei negativ gegen die Quecksilberkathode. Es findet nunmehr ein Elektricitätsausgleich statt, im Quecksilber durch metallische Leitung in der Flüssigkeit durch den die Lösungen verbindenden Heber, worin SO_4-Ionen nach der concentrirten, Na-Ionen nach der verdünnten Lösung sich bewegen. Die elektromotorische Kraft der Kette läfst sich bekanntermafsen berechnen nach der Formel $\frac{dE}{dT} = \frac{E - W}{T}$, falls man von der Temperatur, wo $E = 0$ ist, ausgeht und dann für nicht zu grofse Intervalle, wo $\frac{\partial E}{dT}$ als constant angesehen werden kann, summirt. Die Temperatur, wo $E = 0$ ist, wird offenbar die sein, wo eine gesättigte Lösung gerade $^1/_4$-normal sein würde. Diese Temperatur liegt zwar unterhalb des kryohydratischen Punktes, doch kann sie ziemlich genau zu $-16{,}2^0$ berechnet werden. Die Wärmetönung W ist aus der Lösungswärme des Salzes zu berechnen, die Temperaturcoëfficienten sind experimentell festgestellt. Die mit diesen Daten für verschiedene Temperaturen berechneten elektromotorischen Kräfte stimmen für normale, $^1/_2$- und $^1/_4$-normale Lösungen mit den experimentell gefundenen gut überein. *R.*

W. Meyerhoffer. Ueber reciproke Salzpaare. (I. Abhdlg.) Theorie der reciproken Salzpaare mit besonderer Berücksichtigung von Salmiak und Natriumnitrat[1]). — Als „reciproke Salzpaare" werden solche Salzpaare bezeichnet, die wechselseitig aus einander durch doppelte Umsetzung entstehen können, wie z. B. $KCl + NaBr$ und $KBr + NaCl$. Nach van't Hoff ist bei einer beliebigen Temperatur immer nur das eine Salzpaar stabil, nur im Umwandlungspunkte herrscht Gleichgewicht, sonst hat das labile Salzpaar stets das Bestreben, sich in das stabile umzuwandeln. Eine Erweiterung findet dieser Satz darin, dafs zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur nicht nur je ein reciprokes Salzpaar, sondern auch noch je zwei Gruppen von je drei Salzen, sogenannte Salztriaden, im stabilen Zustande existenzfähig sind, wie z. B. $KCl + NaBr + KBr$ und $KCl + NaBr + NaCl$, die beiden anderen Salztriaden sind dagegen labil. So ist das System $NaCl + MgSO_4 . 7\,H_2O + MgCl_2$

[1]) Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 840—855.

bei gewöhnlicher Temperatur stabil und dementsprechend findet sich in Stafsfurt neben NaCl und $MgSO_4$-Hydrat wohl $MgCl_2$, aber kein Na_2SO_4. Bei Auflösung in Wasser ist der Umwandlungspunkt ein Sextupelpunkt, weil daselbst sechs Phasen, nämlich die vier Salze, Lösung und Dampf, im Gleichgewicht stehen. Es treffen dort sechs sogenannte „vollständige“ Gleichgewichte zusammen, die aus je fünf Phasen bestehen. Die Feststellung dieses Sextupelpunktes geschieht, wenn zwei von den vier gesättigten Lösungen analysirt werden oder durch Anwendung der von Cohen vorgeschlagenen Umwandlungselemente. Es ist bisher allerdings noch nicht gelungen, einen Sextupelpunkt aufzufinden, weil stets Doppelsalzbildungen auftreten, welche die Verhältnisse compliciren. Auch bei dem von ihm gewählten Salzpaar $NaNO_3 + NH_4Cl$ konnte Meyerhoffer den Sextupelpunkt nicht erreichen, weil derselbe noch über dem Schmelzpunkt der NH_4NO_3 zu liegen scheint. Durch eine Discussion der Löslichkeitsbestimmungen kommt Meyerhoffer zu dem Schlufs, dafs man aus der Kenntnifs der gesättigten Lösung allein niemals etwas Sicheres aussagen kann über die Salztriade, welche den Bodenkörper bildet. Selbst wenn zwei von den festen Salzen bekannt sind, kann das dritte noch unbestimmt sein. Dies klärt sich dadurch auf, dafs ein Bodenkörper nicht nothwendig in Lösung gehen mufs. Eine weitere Betrachtung, auf die hier aber nicht im Einzelnen eingegangen werden kann, ergiebt dann das Resultat, dafs nach jeder Seite des Sextupelpunktes sich ein Umwandlungsintervall je eines reciproken Salzpaares erstreckt. Die Lösung eines solchen ist daher bis zu einem gewissen Abstande von dem Punkte unmöglich. Das Umwandlungsintervall hört auf, wenn die beiden Bestandtheile eines zum betreffenden reciproken Salzpaare gehörenden Salzes gleich viele Aequivalente in der Lösung aufweisen. Im letzten Theile der Abhandlung beschäftigt Meyerhoffer sich mit den beiden verschiedenen Arten von gesättigten Lösungen und mit den Vorgängen bei isothermer Einengung derselben. Die Lösungen erster Art, die er als congruent gesättigt bezeichnet, erhält man durch Auflösen der betreffenden Salztriade (z. B. $NaNO_3 + NH_4Cl + NH_4NO_3$) in Wasser. Die andere incongruent gesättigte Lösung entsteht dadurch, dafs das Wasser aus der Lösung von $NaNO_3 + NH_4Cl$ das NaCl theilweise ausstöfst und mithin die entsprechende Menge von NH_4NO_3 in Lösung zurückbehält. Die ersteren Lösungen entstehen also durch eine Auflösung der Salze, die zweiten durch eine noch daneben auftretende Zersetzung. Bei den ersten Lösungen haben also

Lösung und Bodensalze analoge Zusammensetzung, bei den zweiten nicht. Der Unterschied der beiden Arten von Lösungen tritt besonders hervor bei der Einengung. Ob in Berührung mit den festen Salzen oder von ihnen getrennt, immer werden die congruenten Lösungen bei constanter Temperatur dieselben Bodenkörper absetzen, durch deren Auflösung sie entstanden sind. Anders aber liegen die Verhältnisse bei den incongruenten Lösungen, wo die Ausscheidung je nach Umständen einen ganz verschiedenen Charakter haben kann. *R.*

J. H. van't Hoff, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen. Ueber die Spaltung von Traubensäure und das Racemat von Scacchi[1]). — Das sogenannte Racemat von Scacchi bildet sich aus der Mischung der l- und r-Tartrate nach folgender Gleichung: $2\,(NaNH_4C_4H_4O_6\,.\,4\,H_2O) = (NaNH_4C_4H_4O_6\,.\,H_2O)_2 + 6\,H_2O$. Eine zweite Umwandlung erleidet das Scacchisalz beim abwechselnden Erhitzen und Abkühlen. Unter dem Mikroskop kann dann abwechselnde Bildung zweier Salze und Rückbildung des Doppelsalzes beobachtet werden. Die sich im einen oder anderen Sinne abspielende Reaction wird durch die Beziehung dargestellt: $2\,(NaNH_4C_4H_4O_6\,.\,H_2O)_2 = (Na_2C_4H_4O_6)_2 + [(NH_4)_2C_4H_4O_6]_2 + 4\,H_2O$. Während also bei Bildung des Scacchisalzes das Tartratgemisch drei Viertel seines Wassers abgiebt, wird hier unter Spaltung in die Einzelracemate das letzte Viertel frei. Die der zweiten Umsetzung entsprechende Umwandlungstemperatur konnte aus dilatometrischen Messungen in Folge der grofsen Langsamkeit des Processes nur ungenau festgestellt werden. Die Grenzen des möglichen Temperaturbereiches werden zwischen 35,5 bis 37,2° angegeben. Aus Vergleichung der Dampfspannungen des Gemisches beider Racemate und des Scacchisalzes im Differentialtensimeter wurde die genauere Zahl 34,45° ermittelt, die aber sicher zu niedrig ist, weil Ammoniumbiracemat zur Verminderung der Dampfspannung des Ammoniaks zugesetzt werden mufste. Als Bildungstemperatur des Scacchisalzes aus dem r- und l-Ammoniumnatriumtartrat ergab die Tensimetermethode 26,6°, die etwas niedriger liegt, als die früher gewöhnlich angenommene von 27°. Eine dritte Umwandlung war theoretisch als möglich vorauszusehen, nämlich die Bildung von Natrium- und Ammoniumracemat aus dem l- und r-Ammoniumnatriumtartrat, falls die Bildung des Scacchisalzes ausbleibt. Die Temperatur dieser Reaction mufste aus theoretischen Gründen zwischen den beiden

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 49—61.

anderen, so zwischen 26,6° und etwa 35°, vermuthet werden. Mittelst dilatometrischer Messung wurde sie thatsächlich gefunden zu 29°, aus der Berechnung der Umwandlungswärmen ergab sich 29,5°. Die letzterwähnte Reaction spielt sich dann ab nach dem Schema: $4\,(Na\,.\,NH_4\,.\,C_4H_4O_6\,.\,4\,H_2O) = [(NH_4)_2C_4H_4O_6]_2 + (Na_2C_4H_4O_6)_2 + 16\,H_2O$. *R.*

J. H. van't Hoff und H. Goldschmidt. Das Racemat von Wyrouboff [1]. — Von Wyrouboff [2] wird angegeben, dafs das Doppelracemat von Kalium und Natrium, $(C_4H_4O_6\,.\,NaK\,.\,3\,H_2O)_2$, sich bei Erhöhung der Temperatur in l- und r-Seignettesalz spalte nach der Gleichung: $(C_4H_4O_6NaK\,.\,3\,H_2O)_2 + 2\,H_2O$ = rechts $C_4H_4O_6NaK\,.\,4\,H_2O$ + links $C_4H_4O_6NaK\,.\,4\,H_2O$. Dies würde darauf hindeuten, dafs hier der erstbekannte Fall vorliegt, wo bei Temperatursteigerung von einem Salze Wasser aufgenommen wird, Schmelzung also durch Abkühlung erfolgt und unter Wärmeentwickelung, Schmelzpunktssteigerung durch Zusatz von Fremdkörpern, kurz Alles umgekehrt wie sonst. Eine nähere Untersuchung ergab aber, dafs diese Ausnahme vom gewöhnlichen Verhalten hier keineswegs vorliegt, sondern dafs das Racemat von Wyrouboff sich dem Racemat von Scacchi, $(C_4H_4O_6NaNH_4\,.\,H_2O)_2$, durchaus anschliefst. Das engbegrenzte Existenzgebiet von Scacchisalz in Berührung mit Lösung von nur 27 bis 35° dehnt sich aber bei Wyrouboff's Racemat aus von (— 6°), also etwas unterhalb des kryohydratischen Punktes bis 41°. Die Umwandlungserscheinungen, wodurch diese Grenzen bedingt werden, sind einander aber in beiden Fällen vollkommen entsprechend. Bei niederer Temperatur tritt in beiden Fällen Wasseraufnahme unter Spaltung in die l- und r-Tartrate ein, beim Salz von Wyrouboff nach der Gleichung: $2\,(C_4H_4O_6NaK\,.\,3\,H_2O) + 2\,H_2O = 2\,(C_4H_4O_6NaK\,.\,4\,H_2O)$. Bei höherer Temperatur als 41° tritt unter Wasserverlust Spaltung in die Einzelracemate ein: $2\,(C_4H_4O_6NaK\,.\,3\,H_2O) = (C_4H_4O_6Na_2)_2 + (C_4H_4O_6K_2\,.\,H_2O)_2 + 8\,H_2O$. Dann existirt, wie beim Salz von Scacchi, noch eine dritte Temperatur (hier 33°), wo, falls es gelingt, der Bildung des Doppelracemates vorzubeugen, das Tartratgemisch direct in die Einzelracemate umgewandelt wird, $4\,(C_4H_4O_6NaK\,.\,4\,H_2O) = (C_4H_4O_6Na_2)_2 + (C_4H_4O_6K_2\,.\,2\,H_2O)_2 + 12\,H_2O$. Diese Temperatur liegt in beiden Fällen zwischen den beiden Extremen (für das Scacchisalz bei 30°). Das Natriumammoniumsalz ist also im Wesentlichen auf die Spaltung in l- und r-Tartrat angewiesen,

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 17, 505—512. — [2] JB. f. 1886, S. 1.

denn erst oberhalb 27° tritt als störender Factor die Bildung eines Doppelracemates ein. Beim Natriumkaliumsalz dagegen tritt derselbe schon vom kryohydratischen Punkte aus ein und nur bei zufälligem Ausbleiben des hier möglichen Doppelracemates gelingt die Spaltung, wenigstens unterhalb 33°, wo dieselbe durch eine zweite Umwandlung in die Einzelracemate unterbrochen wird. *R.*

Reactionsgeschwindigkeit.

Raoult Pictet. Mittheilungen aus dem Institute Raoult Pictet[1]). — Stickstoffoxyd, das bei gewöhnlicher Temperatur sofort mit Luft reagirt, vereinigt sich bei — 80° nur noch sehr langsam, bei — 120° gar nicht mehr mit Sauerstoff. Chlorknallgas explodirt bei Temperaturen unter — 25° nicht mehr bei Belichtung mit Magnesiumlicht. Die bleichende Wirkung von Schwefeldioxyd und Chlor hört unter — 60° ganz auf. Diese Versuche beweisen den früher schon aufgestellten Satz, dafs Reactionen bei tiefen Temperaturen ausbleiben. *Hz.*

Welter. Ueber die künstliche Erzeugung tiefer Temperaturen und die Wirkung derselben auf chemische Processe[2]). — Es werden zuerst die wichtigsten Methoden zur Erzeugung und Messung sehr tiefer Temperaturen beschrieben. Die tiefen Temperaturen werden nach Angaben der Actiengesellschaft für flüssige Gase, Raoult Pictet und Co., zur Reinigung mancher Chemikalien, wie Aether, Alkohol, Chlormethyl u. s. w., durch fractionirte Destillation oder Ausfrieren verwendet. Weiterhin werden einige Reactionen beschrieben, die trotz ihrer Heftigkeit und Empfindlichkeit bei gewöhnlicher Temperatur unterhalb gewisser, sehr tief liegender Temperaturen nicht mehr vor sich gehen. Ebenso zeigt sich, dafs von verschiedenen Isomeren organischer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen entstehen. So bilden sich bei 30 bis 35° durch Nitriren von Toluol 60 Proc. Ortho- und 40 Proc. Paranitrotoluol; bei — 50 bis 55° ist dieses Verhältnifs 85 Proc. und 15 Proc. *Hz.*

Nic. Teclu. Zur Bestimmung der chemischen Attractionsgeschwindigkeit[3]). — Nach der Auffassung des Verfassers ist die Ausströmungsgeschwindigkeit, welche der Wasserstoff oder Sauer-

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 425—426. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 217—219. — [3]) J. pr. Chem. [2] 52, 277—284.

stoff erlangt, wenn an der Mündung einer Röhre der ausströmende Wasserstoff in einer Sauerstoffatmosphäre (oder umgekehrt) mit gleich bleibender Flamme fortbrennt, ein Mafs für die chemische Attraction der beiden Gase. Bezüglich der Rechnungen und Schlufsfolgerungen sei auf das Original verwiesen. *Hz.*

C. Kippenberger. Reductionsvorgänge in neutralen Salzlösungen [1]). — Die Metalle Magnesium und Aluminium zersetzen reines Wasser anscheinend nicht, weil die sofort gebildete Oxydschicht eine weitere Einwirkung auf das Wasser verhindert. Sind indessen Salze in der Lösung zugegen, so wird das Oxyd mit diesen umgesetzt und die Einwirkung der Metalloberflächen wird nicht abgeschnitten. Es erklärt sich so die allgemein bekannte Thatsache, dafs Kochsalzlösungen die Metalle lebhafter angreifen als reines Wasser. Kippenberger nimmt an, dafs in diesem Falle zunächst Wasserstoff und z. B. Magnesiumchlorid entstehen, und dafs erst in zweiter Linie das Magnesiumchlorid in das unlösliche Hydroxyd umgewandelt wird. Auf Nitrate wirken Magnesium, Aluminium und Zink so ein, dafs der nascirende Wasserstoff dieselben zu Nitriten reducirt und weiter zu Hydroxylamin und Ammoniak zersetzt. Die Chlorate werden in analoger Weise reducirt zu Hypochloriten, die in Chloride und Chlorate zerfallen, bis schliefslich der ganze Bestand an Chlorat in das Chlorid umgewandelt ist. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation wird von Kippenberger viel zur Erklärung der Umsetzungen herangezogen, nur wird sie bedauerlicher Weise oft mit der hydrolytischen Dissociation verwechselt. *R.*

F. W. Küster. Ueber den Verlauf einer umkehrbaren Reaction erster Ordnung in homogenem System [2]). — Das Hexachlor-α-keto-β-R-penten und das Hexachlor-α-keto-γ-R-penten wandeln sich in geschmolzenem Zustande ohne Nebenproducte in einander um; es liegt hier eine umkehrbare Reaction erster Ordnung vor. Zunächst wird die genaue Darstellung und Bestimmung der beiden Isomeren beschrieben, worüber im Original nachzulesen ist. Die Umwandlung des β-R-Pentens wurde in Nitrobenzoldampf bei 210,5° beobachtet. Es ergiebt sich eine gute Uebereinstimmung der aus der Gleichung

$$\frac{1}{t} \log \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{c_1}{c}\right) x} = R$$

[1]) Chemikerzeit. 19, 1269—1270. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 161—179.

berechneten K-Werthe, wenn t die Zeit, x die umgewandelte Substanzmenge und $\frac{c_1}{c}$ das Verhältnifs der Umwandlungsgeschwindigkeiten bedeuten. Im Gleichgewichtszustand sind 0,386 Thle. γ- und 0,614 Thle. β-Verbindung gemischt. Derselbe Zustand wird auch bei der Umwandlung der γ- in die β-Verbindung erreicht. Dagegen führt die obige Gleichung nicht zu constanten Werthen; der Ausdruck wächst Anfangs rasch, dann immer langsamer, bis zu einem Maximum, das drei Mal so grofs wie die Constante der Umwandlung des β-R-Pentens ist. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf die katalytische Wirkung geringer Verunreinigungen zurückzuführen, so entsteht z. B. durch geringe Zersetzung mit Wasserdampf etwas Chlorwasserstoff, der nachweislich beschleunigend wirkt. Bei 237,75° (in p-Nitrotoluoldampf) sind die Umwandlungsgeschwindigkeiten zehn Mal so grofs. Bei 300,5° (α-Naphtylamindampf) steigen die Geschwindigkeiten weiter; das Gleichgewicht zeigte 46 Proc. γ-Verbindung und 54 Proc. β-Penten. — Eine frühere ähnliche Studie von J. Wislicenus[1]) bei den Tolandibromiden ergab solche Verschiedenheiten der Umwandlungsgeschwindigkeiten, dafs man auf ein bei der Reaction allmählich auftretendes, beschleunigendes Reactionsproduct schliefsen mufs.

Hz.

Arthur A. Noyes. Beitrag zur Kenntnifs der Gesetze der Geschwindigkeit von polymolekularen Reactionen[2]). — Die Ordnung einer chemischen Reaction kann *nur* durch den Vergleich der Constanten von Versuchsreihen mit verschiedenen anfänglichen Concentrationen sicher bestimmt werden. Bei der kritischen Betrachtung von Reactionsgeschwindigkeiten nach diesem Principe zeigt sich, dafs nur die Cyansäurepolymerisation und die Umsetzung von Eisenchlorid und Zinnchlorür trimolekular sind. Andere scheinbar trimolekulare Reactionen verlaufen nach den Gleichungen niederer Ordnung, was wohl auf einen stufenweisen Reactionsverlauf deutet. *Hz.*

A. Vernon Harcourt und William Esson. Ueber die Gesetze des Zusammenhangs zwischen chemischer Umsetzung und ihrem Betrage. III. Weitere Untersuchungen über die Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoffsäure[3]). (Bakerian Lecture.) — In dem Vortrage werden die Wirkung von Stoffen, die nicht an der Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und

---

[1]) Dekanatsschrift, Leipzig 1890. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 118–132. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **58**, 108–113.

Jodwasserstoffsäure direct theilnehmen, und der Einfluſs der Temperatur besprochen. Für den letzteren wird eine Exponentialgleichung abgeleitet, bei welcher der Exponent von der Natur der Bestandtheile abhängig ist. Als nicht an der Reaction betheiligte Stoffe werden Salzsäure und Schwefelsäure benutzt, die beide beschleunigend wirken. Weiterhin wird auch der Einfluſs von Ueberschüssen der betheiligten Stoffe abgehandelt und als Hauptschluſs der Betrachtungen ausgeführt, daſs die Wirkung eines jeden Stoffes seiner Menge proportional und mit seiner Natur veränderlich ist. Der Proportionalitätsfactor ist so lange constant, als die Menge des vorherrschenden Bestandtheils im Verhältniſs zu den anderen genügend groſs ist, so daſs in mehreren Versuchen das Lösungsmittel praktisch unverändert ist. *Hz.*

Hermann Schlundt und Robert B. Warder. Die chemische Kinetik von Oxydationen. I. Ueber die Geschwindigkeit der Bildung von Jod in gemischten Lösungen von Kaliumchlorat, Jodkalium und Salzsäure [1]. — Die beobachtete Reaction wird durch die Gleichung $KClO_3 + 6HCl + 6KJ = 6KCl + 3H_2O + 3J_2$ ausgedrückt. Die Reactionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur. Ein Ueberschuſs eines oder mehrerer der reagirenden Stoffe erhöht die Reactionsgeschwindigkeit, und zwar Jodkalium oder Kaliumchlorat in nahezu gleichem, Salzsäure in stärkerem Maſse. Die Reactionsgeschwindigkeit wächst mit der Concentration. Um die völlige Reduction von Kaliumchlorat schnell zu erreichen, müssen die Lösungen concentrirt sein, einen Ueberschuſs von Kaliumjodid und Salzsäure enthalten und stark erhitzt werden. Die Gegenwart von starken Säuren beschleunigt die Reaction und zwar in der Reihenfolge Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure; schwache Säuren (organische, Borsäure) wirken nicht beschleunigend. *Hz.*

Alfred Schwicker. Ueber die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypojodits [2]. — Bei der Einwirkung von Jod und Kaliumhydroxyd entsteht zuerst $J_2 + 2KOH = KJO + KJ + H_2O$; doch verwandelt sich dieses System alsbald nach dem Schema $3KJO = KJO_3 + 2KJ$. Der Verlauf dieser Reaction wurde dadurch verfolgt, daſs durch Kaliumbicarbonat Jod frei gemacht wird, welches titrirt werden kann. Wirken concentrirte Lösungen äquivalenter Mengen auf einander ein, oder ist Kalilauge im

---

[1]) Amer. Chem. J. **17**, 754—770. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 303—314.

Ueberschufs, so ist die Reaction bimolekular, wie die Constanz des Ausdruckes

$$\frac{1}{tA}\frac{x}{A-x}=k$$

beweist. Die Gröfse der Constanten ist von der Concentration des Kaliumhydroxydüberschusses in noch nicht bekannter Weise abhängig. Bei einem Ueberschufs von Jod scheint die Gleichung der trimolekularen Reactionen zu gelten. *Hz.*

Arthur A. Noyes. Die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid. Eine Reaction dritter Ordnung[1]). — Die Reaction $2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4$ ist dritter Ordnung. Die der Gleichung der Reactionen dritter Ordnung entsprechenden Constanten sind innerhalb der Versuchsreihen in neutraler Lösung fast unveränderlich und von der Concentration nur wenig abhängig. Ein bestimmter Ueberschufs von Eisenchlorid verursacht eine viel gröfsere Beschleunigung der Reaction als ein äquivalenter Zusatz von Zinnchlorür, was auch für eine Reaction dritter Ordnung spricht, die hier zum ersten Male beobachtet wurde. Der Zusatz einer genügenden Menge Salzsäure bewirkt eine theilweise Umwandlung des Reactionsverlaufes in einen zweiter Ordnung. *Hz.*

F. L. Kortright. Die Wirkung der Hydrolyse auf die Reactionsgeschwindigkeit[2]). — In der Untersuchung über die Umsetzung zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid hat Kahlenberg[3]) den Einflufs der Hydrolyse nicht berücksichtigt, der bei beiden Salzen nicht unbeträchtlich ist:

$$FeCl_3 + 3\,H_2O = Fe(OH)_3 + 3\,HCl,$$
$$SnCl_2 + H_2O = SnClOH + HCl.$$

Der Verfasser sucht den Werth der Hydrolyse aus den Kahlenberg'schen Versuchen zu bestimmen und findet, dafs der Ausdruck $\frac{x}{t(a-x)}$ constant ist, wenn x die in der Zeit t umgesetzte Menge und a die anfängliche, nicht hydrolysirte Concentration darstellt. Berücksichtigt man dagegen die Hydrolyse nicht, so ist der obige Ausdruck nicht mehr constant. Die Hydrolyse wächst bei sinkendem Gehalt an Salzsäure. *Hz.*

Heinrich Goldschmidt. Ueber die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure[4]). — Die Esterificirungsgeschwindigkeit ist bei Anwendung verdünnter Salzsäurelösungen proportional der

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 546—561. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 116—122. — [3]) JB. f. 1894, S. 285. — [4]) Ber. 28, 3218—3227.

Concentration der Salzsäure. Wasserzusatz verlangsamt die Esterification in hohem Maſse. Bromwasserstoff beschleunigt die Esterbildung ungefähr ebenso stark wie Chlorwasserstoff, während Pikrinsäure viel schwächer wirkt. Die substituirten Benzoësäuren werden durch alkoholische Salzsäure verschieden schnell verestert. Die Orthosubstitutionsproducte besitzen stets eine kleine Esterificirungsgeschwindigkeit. Die Phenylessigsäure besitzt gegenüber Benzoësäure und ihren Substitutionsproducten eine äuſserst groſse Esterificirungsgeschwindigkeit. Was die letzten drei Punkte anbelangt, so scheint es dem Verfasser zur Zeit unmöglich zu sein, den Zusammenhang zwischen Constitution und Reactionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise zu erklären. *Hz.*

Rud. Wegscheider. Ueber die Esterbildung[1]. — Die theoretischen Betrachtungen, die der Verfasser bei der Bildung von α-Hemipinestersäuren[2] angestellt hat, sind durch Versuche von V. Meyer[3] bestätigt worden. Doch bestehen noch einzelne Differenzpunkte, die hier besprochen werden sollen. 1. Das verschiedene Verhalten der Säuren bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Salze und bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkoholen beruht nach Wegscheider darauf, daſs bei ersterer Reaction ein directer Austausch von Metall und Alkyl stattfindet, während bei letzterer zuerst eine Anlagerung an das Carbonyl eintritt. Nach V. Meyer drängt das Metallatom die benachbarten, die Esterificirung erschwerenden Gruppen so weit aus ihrer Lage, bis sie ein Hinderniſs durch eigene Raumerfüllung nicht mehr ausüben können. Die V. Meyer'sche Ansicht zeigt Schwächen, weil sie voraussetzt, daſs die Salze in nicht ionisirtem Zustande reagiren, und weil sie die Bildung von α-Estersäuren aus Hemipinsäureanhydrid und Alkoholen nicht erklärt. 2. V. Meyer zieht als Maſs der Raumerfüllung die Atomgewichte heran, die aber sicher nicht in dieser Weise benutzt werden können; richtiger ist es, hier die Atomvolumina zu vergleichen. 3. V. Meyer sucht die Schwerverseifbarkeit durch die Annahme zu begründen, daſs dieselben räumlichen Verhältnisse, welche den Eintritt des Alkyls verhindern, das Alkyl vor weiteren Angriffen schützen. Dieser Satz ist unrichtig, denn bei der Hemipinsäure, die durch Salzsäure in Methylnorhemipinsäure übergeht, wird das durch Carboxyl und Methoxyl in der Orthostellung geschützte Methoxyl zuerst angegriffen. *Hz.*

---

[1] Ber. 28, 1468—1474. — [2] Monatsh. Chem. 16, 75. — [3] Ber. 28, 1254, 1262.

J. W. Brühl. Ueber Esterificirung und Verseifung[1]). — Wegscheider[2]) hat den Anspruch der Priorität auf den Satz erhoben, „dafs bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutralester unsymmetrischer Dicarbonsäuren dasjenige Carboxyl zuerst verseift wird, welches bei der Esterification mit Alkohol und Salzsäure zuerst verestert wird, woraus man schliefsen kann, dafs die Ester der nicht durch Alkohol und Salzsäure esterificirbaren Säuren durch Alkalien schwer verseifbar sein werden". Der Verfasser betont, dafs er diese Gesetzmäfsigkeit schon vor mehreren Jahren[3]) bei der Camphersäure aufgefunden habe. Bei den Camphersäuren wurde diese Erscheinung auf eine verschiedene Stärke der beiden Carboxyle zurückgeführt, was auch durch die Bestimmung der Dissociationsconstanten durch J. Walker[4]) bestätigt werden konnte. *Hz.*

Rud. Wegscheider. Ueber die Esterificirung und Verseifung[5]). — V. Meyer hat die Behauptung aufgestellt, dafs die Raumerfüllung zweier benachbarter Radicale den Zutritt der Alkyle bei der Esterbildung verhindere, und dafs die eingeführten Alkyle durch die Nähe der benachbarten Radicale vor weiteren Angriffen geschützt werden. Dieser Schlufs ist aber völlig willkürlich, und man kann a priori ebenso gut das Gegentheil folgern. — Daran schliefst sich eine Prioritätsreclamation gegenüber einem Angriff von Brühl. *Hz.*

J. W. Brühl. Nochmals über Esterificirung und Verseifung[6]). — Prioritätsreclamationen gegenüber Wegscheider. *Hz.*

Rud. Wegscheider. Ueber die Esterbildung aus Säure und Alkohol[7]). — Die Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure verläuft genau so, wie die mit Chlorwasserstoff, und es ist hier daher auch eine intermediäre Anlagerung an das Carbonyl des Carboxyls anzunehmen. Die Art der Wirkung der Schwefelsäure soll noch näher untersucht werden. — Daran schliefst sich eine Prioritätsreclamation gegenüber Brühl. *Hz.*

J. H. Kastle und Paul Murrill. Ueber die Verseifung der Ester von Sulfonsäuren durch Alkohole[8]). — Die Ester der Sulfonsäuren werden leicht durch Alkohole verseift. Die Verseifungsgeschwindigkeit wächst rasch mit der Temperatur an. Von den untersuchten Alkoholen (Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isopropylalkohol) hat Methylalkohol die stärkste Wirkung, während die

[1]) Ber. 28, 1913—1914. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) JB. f. 1893, S. 754. — [4]) JB. f. 1892, S. 1628. — [5]) Ber. 28, 2535—2536. — [6]) Daselbst, S. 2868—2869. — [7]) Daselbst, S. 3127—3128. — [8]) Amer. Chem. J. 17, 290—297.

übrigen ziemlich gleich stark erscheinen. Der Ersatz von Wasserstoff durch Halogen macht die Ester leichter verseifbar, und zwar ist hierbei der Einflufs der drei Halogene derselbe. *Hz.*

D. M. Lichty. Eine einleitende Untersuchung über den Einflufs der Substitution von Halogenen in Säuren auf die Geschwindigkeit und Grenze der Esterbildung[1]). — Aequivalente Mengen Alkohol wurden bei 154° auf Essigsäure, Mono-, Di-Trichloressigsäure und Monobromessigsäure einwirken gelassen. Die freie Säure wurde durch Titration mit NH_3 bestimmt. Die nach einer Stunde erfolgte Esterbildung (die als Anfangsgeschwindigkeit bezeichnet wird) beträgt für Essigsäure 46,95, Monochloressigsäure 67,01, Dichloressigsäure 70,16 und Bromessigsäure 62,67. Die Grenzwerthe betragen in derselben Reihenfolge 66,57; 66,62; 70,65 (für Bromessigsäure wurde der Werth nicht bestimmt). Bei Trichloressigsäure mifslangen die Versuche, weil Zersetzungen unter Gasentwickelung stattfanden. *Hz.*

Emil Petersen. Die Reactionsgeschwindigkeit bei der Methylesterbildung[2]). — Um die Reactionsgeschwindigkeit von Säuren in anderen als wässerigen Lösungen zu bestimmen, wurde die Geschwindigkeit der Bildung von Methylestern aus Säuren und Methylalkohol in methylalkoholischer Lösung untersucht. Wenn P die Anfangsconcentration der Säure und x die in der Zeit t veresterte Säuremenge darstellt, so mufs

$$\frac{1}{t} \log \frac{P}{P-x} = K$$

sein, vorausgesetzt, dafs die Grenze der Esterbildung für äquivalente Mengen zwei Drittel der Säuremenge ist. Die Esterification wird durch geringe Mengen Chlormethyl beschleunigt, indem Chlorwasserstoff entsteht, der mit überschüssigen Mengen Alkohol wieder Chlormethyl bildet, das weitere Beschleunigungen zur Folge hat. Wenn Q die Menge des Chlormethyls ist, so mufs

$$\frac{1}{Qt} \log \frac{P}{P-x} = K$$

sein. Die so bestimmten Constanten sind für die Säuren sehr charakteristische Werthe. Der Einflufs der Constitution ist sehr bedeutend; so beträgt z. B. die Constante für o-Toluylsäure nur ein Drittel des Werthes für p-Toluylsäure. In homologen Reihen steigt die Geschwindigkeit mit dem Molekulargewicht. Mit der

[1]) Amer. Chem. J. 17, 27—31. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 385—410.

Concentration ändert sich die Geschwindigkeit bald in steigendem, bald im umgekehrten Sinne. Mit der Temperatur wächst die Geschwindigkeit und zwar bei der Erwärmung von 66 auf 100° um das 2,5 bis 3 fache. *Hz.*

Dobrochotoff. Ueber die Bildungsgeschwindigkeit der Essigester einiger cyklischer Alkohole [1]). — Verfasser untersuchte die Bildungsgeschwindigkeiten der Ester durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf molekulare Mengen cyklischer Alkohole. Beide Bestandtheile waren in 15 fachem Volum Benzol gelöst. [Näheres über die Methode siehe bei Menschutkin [2]).] Die Geschwindigkeitsconstante für das Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3COH$, welches durch Oxydation von Triphenylmethan durch Chromsäureanhydrid erhalten war, beträgt 0,00051, ist also kleiner, als für das Trimethylcarbinol 0,00091 und Dimethyläthylcarbinol 0,00061. Die Esterification von Borneol, $C_{10}H_{18}O$, gab die Constante 0,0108, für Menthol, $C_{10}H_{20}O$, ist sie 0,0052; für das Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, welches nach Flawizky aus dem aus französischem Terpentinöl ausgeschiedenen Terpen bereitet wurde, ist dieselbe 0,0014. Die Gröfsen der Constanten für Menthol und Borneol entsprechen der Reihe der secundären Alkohole. Sonderbar ist, dafs das weniger gesättigte Borneol eine gröfsere Constante hat, als das Menthol. Die Esterification von vier Phenolen gab folgende Geschwindigkeitsconstanten: β-Naphtol = 0,0392; Phenol = 0,0259; α-Naphtol = 0,180; Thymol = 0,0051. Diese Zahlen sind bemerkenswerth, da die zwei ersten in der aliphatischen Reihe den Constanten des Heptylalkohols, resp. des Allylalkohols nahe stehen, während man aus der schwachen Wirkung der Phenole auf Essigsäure ganz geringe Geschwindigkeitsgröfsen erwarten könnte. Dies läfst die Phenole in eine besondere, von aliphatischen Alkoholen gesonderte Reihe anordnen, und zu denselben auch die übrigen cyklischen Alkohole hinzufügen. *Tit.*

Arthur A. Noyes und William J. Hall. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren [3]). — Das Salicin zerlegt sich nach der Gleichung $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$ in d-Glucose und Saligenin. Bei höherer Temperatur verwandelt sich das letztere in Saliretin. Da diese beiden optisch inactiv, Salicin und d-Glucose verschieden activ sind, so läfst sich der Verlauf der Hydrolyse polarimetrisch verfolgen. Die Zersetzung bei Gegenwart von Säuren ist eine Reaction erster

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 342—347. — [2]) Dieser JB., S. 394. — [3]) Zeitschr physik. Chem. 18, 240—244.

Ordnung, auf welche die Säuren etwa in derselben Stärke wie auf die Zuckerinversion wirken. Die chemische Wirksamkeit der Salzsäure wächst schneller als ihre Concentration, während ihre Dissociation bekanntlich langsamer ansteigt. *Hz.*

N. Menschutkin. Zur Chemie des Stickstoffs: Ueber die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze[1]). — Von der ausführlichen Arbeit seien hier nur die allerwichtigsten Ergebnisse angeführt: Ammoniak entwickelt bei der Vereinigung mit Alkylbromüren bald gröfsere, bald kleinere Geschwindigkeit als die Amine. Die verschiedenen Kohlenstoffketten können also beschleunigende, verzögernde oder wenig verändernde Wirkungen äufsern. So übt z. B. die Substitution des ersten Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch Methyl eine enorme Steigerung aus, während der Ersatz durch CH_3–CH_2–CH_2 fast unwirksam ist. Man kann folgende drei Typen unterscheiden: 1. Hat die in NH_3 eingeführte Kohlenstoffkette die Reactionsgeschwindigkeit erhöht, so wird durch weiteren Eintritt solcher Gruppen die Verbindungsfähigkeit immer gröfser, und das Maximum der Geschwindigkeit fällt auf die Bildung des tertiären Amins. 2. Ist der Einflufs der Kette auf die Geschwindigkeit gering, so ist ihre Wirkung beim secundären Amin schon erschöpft, bei dessen Bildung ein unbedeutendes Maximum eintreten kann. 3. Erniedrigt die eintretende Kette die Geschwindigkeit, so ist das Maximum bei der Bildung des primären Amins erreicht. Je stärker die Kette die Bildungsgeschwindigkeit der Amine verringert, desto eher tritt ein Verschwinden der complexeren Formen der Amine ein; zuerst verschwinden die Ammoniumverbindungen, dann die tertiären und secundären Amine. Etwas länger bleibt die Fähigkeit schwacher Basen, sich mit Säuren zu verbinden und Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs zu geben. Den schwach basischen Aminen und Säureamiden kann die Fähigkeit zur Bildung complexerer Formen durch Einführung geschwindigkeitserregender Ketten wiedergegeben werden. *Hz.*

Menschutkin. Ueber die Geschwindigkeit der Bildung der Amine. 1. Wirkung der Zahl der Ketten auf die Geschwindigkeit der Bildung der Amine[2]). — Zu dieser Untersuchung wählte Verfasser die Reaction Hoffmann's der Einwirkung von Halogenhydrinen auf Ammoniak und Amine, und zwar benutzte er der

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 193—233; Ber. 28, 1398—1407. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 96—118, 137—157.

bequem mefsbaren Geschwindigkeiten wegen die Bromhydrine. Als indifferentes Lösungsmittel, zugleich Verzögerungsmittel der Reaction diente Benzol, in 15 fachem Volum angewandt. Die molekularen Mengen der beiden Bestandtheile (auf 1 Mol. Bromhydrin 1 resp. 2 Mol. Amin) wurden im Kölbchen abgewogen und zu gleichem Volum mit Benzol aufgefüllt. Je 2 ccm der abgekühlten Lösungen wurden in ein Röhrchen gebracht, dasselbe zugeschmolzen und in den Thermostaten gesetzt. Die nach bestimmter Zeit herausgenommenen, rasch abgekühlten Röhrchen wurden zerschlagen und die Menge des gebildeten Bromsalzes durch Titration mit Silberlösung nach Mohr bestimmt. In je einem Röhrchen jeder Versuchsreihe wurde die Reaction möglichst bis zu Ende geleitet und das krystallinisch ausgeschiedene Salz der Bromwasserstoffsäure analysirt (Bestimmung von HBr). Zur Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten diente die Formel

$$K = \frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t},$$

resp. bei zwei Molen des Amins

$$K = log \frac{A - \frac{x}{2}}{A-x} \cdot \frac{1}{t}.$$

Die Versuche wurden bei 100° und bei 51,2° ausgeführt. Die Vollständigkeit der Reaction wurde bewirkt 1. im Falle, wo das gebildete Amin gröfsere Basicität und Bildungsgeschwindigkeit hat als das einwirkende: durch die volle Synthese des wirkenden Amins und Bromhydrins zu dem Salz der Bromwasserstoffsäure, wobei das gebildete Salz sich vollständig ausscheidet und durch die Amine nicht zersetzt wird, und 2. im Falle, wenn das wirkende Amin eine gröfsere Entstehungsgeschwindigkeit und Basicität besitzt, als das bei der Reaction entstandene: durch vollständige Verdrängung des entstehenden Amins aus dem sich bildenden Salz durch das einwirkende Amin. Zur Untersuchung gelangten: Ammoniak, die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Allylamine. Auf dieselben wurde eingewirkt mit Brommethyl, -äthyl, -propyl und -allyl. Da das Ammoniak in Benzol sehr wenig löslich ist, so wurde eine 35 proc. Lösung von Ammoniak in Methylalkohol bereitet, die in Benzol löslich ist. Die gefundenen Geschwindigkeitsconstanten mit 10^6 multiplicirt, geben folgende Gröfsen, in Reihen von abnehmender Geschwindigkeit geordnet:

I.	
$(CH_3)_2NH + CH_3Br$ . .	59 954
$(CH_3)_3N$	47 434
$(CH_3)NH_2$	31 910
$(C_2H_5)NH_2$	19 377
$(C_2H_5)_2NH$	16 886
$(C_3H_7)NH_2$	15 215
$(C_3H_7)_2NH$	10 264
NH_3	5 471
$(C_2H_5)_3N$	5 380

II.	
$(CH_3)_3N + C_3H_5Br$ . .	34 263
$(CH_3)_2NH$	30 833
$(CH_3)NH_2$	8 302
$(C_2H_5)NH_2$	3 807
$(C_3H_7)NH_2$	3 787
$(C_3H_7)_2NH$	2 910
NH_3	1 380
$(C_2H_5)_3N$	757

III.	
$(CH_3)_2NH + C_2H_5Br$.	1 534
$(CH_5)_3N$	1 053
$(CH_3)NH_2$	490
$(C_2H_5)NH_2$	214
$(C_3H_7)NH_2$	184
$(C_2H_5)_2NH$	182
NH_3	124
$(C_3H_7)_2NH$	101
$(C_2H_5)_3N$	30

IV.	
$(C_2H_5)NH_2 + C_3H_7Br$.	65
$(C_3H_7)NH_2$	60
NH_3	44
$(C_3H_7)_2NH$	21
$(C_2H_7)_3N$	0,5

Von den Bromhydrinen ist also das Brommethyl das wirksamste, sodann das die doppelten Bindungen enthaltende Bromallyl. Von den Aminen sind die stärksten das Dimethyl- und Trimethylamin. Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Stärke rasch ab. In Bezug auf den Einfluſs der Zahl der Kohlenstoffketten lassen sich die Amine in drei Typen eintheilen. 1. Die Ersetzung der H-Atome des Ammoniaks durch Ketten vergröſsert stark die Fähigkeit des Stickstoffs, sich mit dem Bromhydrin zu verbinden. Die gröſste Geschwindigkeit weisen hier die tertiären Amine und quaternären Ammoniumbasen auf. Zu diesem Typus gehören die Methylamine und alle gemischten Amine, die aus Methylaminen entstehen. 2. Die Wirkung der Einführung der Ketten ist gering und hört beim Ersetzen des zweiten H-Atoms auf. Das Maximum der Geschwindigkeit liegt bei der Bildung des secundären Amins. Dazu gehören die Aethyl- und Propylamine und die gemischten Amine, die durch Einwirkung der anderen Bromhydrine auf jene zwei Amine entstehen. 3. Die Ersetzung der H-Atome des Ammoniaks durch Ketten verringert die Fähigkeit der Vereinigung mit Bromhydrinen. Das Geschwindigkeitsmaximum liegt hier bei der Bildung des primären Amins. Dieser Typus ist nur bei gemischten Aminen beobachtet. Bei gemischten Aminen hat die Reihenfolge, in welcher die Ketten ins Amin eingeführt werden, einen starken

Einfluſs auf die Geschwindigkeit. Z. B. das Methyläthylamin aus Methylamin und Bromäthyl hat $K = 490$, dasselbe aus Aethylamin und Brommethyl $K = 19377$. *Tit.*

H. Ley. Ueber die Geschwindigkeit intramolekularer Reactionen bei raumisomeren Oximen[1]). — Es wurde die Nitrilbildung von Synaldoximen,

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array}$$

in Bezug auf die Reactionsgeschwindigkeit untersucht. Die Umwandlung verläuft der Gleichung einer monomolekularen Reaction gemäſs und wurde für folgende Synaldoxime bestimmt: Benzsynaldoximacetat, Anissynaldoximacetat, p-Chlor-, p-Brom-, p-Jodbenzsynaldoximacetat und Thiophensynaldoximacetat. Die Constanten verändern sich mit der Temperatur und folgen dabei der Gleichung von van't Hoff,

$$K_{t_1} = K_{t_0} C^{a\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0}},$$

worin K_{t_1} und K_{t_0} die Reactionsgeschwindigkeiten bei den in absoluter Zählung gemessenen Temperaturen T_1 und T_0 und a eine Constante vorstellen. Weiterhin wurde gemessen die Umwandlung der Acetate der Synaldoxime in die Antialdoxime,

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ NOCOCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ CH_3COON, \end{array}$$

und zwar für Benzaldoxim, Anissynaldoxim und p-Chlorbenzsynaldoxim. Die Veränderungen der Constanten, welche einer Reaction erster Ordnung entsprechen, folgen bei der Temperaturänderung auch hier der van't Hoff'schen Gleichung. *Hz.*

Thomas Ewan. Ueber die Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Aldehyd[2]). — Aus der Reactionsgeschwindigkeit folgert der Verfasser, daſs die Oxydation des Aldehyds nach dem Schema $C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$ verläuft. Hiernach müssen im atmosphärischen Sauerstoff freie Atome vorhanden sein, was auch durch rein chemische Thatsachen wahrscheinlich gemacht wird. Aus Betrachtungen über die Dissociation der Sauerstoffmolekeln für hohe Temperaturen wird erschlossen, daſs die Concentration der Sauerstoffatome der Quadratwurzel aus dem Gesammtdruck proportional ist; da nur die Sauerstoffatome bei der Oxydation des Aldehyds wirken, so muſs diese Reactions-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 376—398. — [2]) Daselbst 16, 315—343.

geschwindigkeit auch der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck proportional sich verhalten. Bei der Oxydation von Schwefel und Phosphor liegen die Verhältnisse complicirter, weil wahrscheinlich die Reaction in verschiedenen Stufen vor sich geht, so dafs die Natur der Reaction sehr unsicher ist. Wasserdampf wirkt beschleunigend auf die Oxydationen von Schwefel und Phosphor, was mit der Annahme freier Sauerstoffatome gut übereinstimmt. *Hz.*

B. D. Campbell. Ueber die Oxydation einiger Gase mit palladinirtem Kupferoxyd [1]). — Zur Verbrennung der Gase diente eine Legirung von Kupfer mit 1 Proc. Palladium, deren Herstellung ausführlich beschrieben wird. Die zur Verbrennung bestimmten Gase wurden durch ein Verbrennungsrohr geleitet, das mit der Legirung und Kupferoxyd angefüllt war. In dieser Anordnung wurde zuerst für Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Propylen und Butylen der Temperaturpunkt der beginnenden Verbrennung bestimmt, der dadurch charakterisirt war, dafs durch Verbrennung entstandenes Wasser entwässerten Kupfervitriol eben bläut und ebenso gebildetes Kohlendioxyd eben Kalkwasser trübt. Dieser Punkt beträgt für die Gase in der genannten Reihenfolge 80 bis 85°, 100 bis 105°, 240 bis 250°, 220 bis 230°, 270 bis 280°, wenn palladinirtes Kupferoxyd zur Anwendung kommt, während bei der Verbrennung mit reinem Kupferoxyd die entsprechenden Temperaturen betragen 175 bis 180°, 100 bis 105°, 315 bis 325°, 270 bis 280°, 320 bis 340°. Weiterhin wurden die Mengen in einer Stunde verbrannten Gases bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und in einer Tabelle zusammengestellt. Methan verbrennt selbst bei 455° noch nicht; Acetylen zerlegt sich unter Abscheidung von Kohle. Versuche mit Gasgemischen sollen folgen. *Hz.*

M. Berthelot. Bemerkungen über die Unwirksamkeit von Oxydations- und Reductionsmitteln bei Analysen auf nassem Wege [2]). — Bei der Titration von Perschwefelsäure mit Eisensulfat und Schwefelsäure in der Kälte beobachtet man häufig braune Färbungen, die nur schlecht und unregelmäfsig verschwinden. Dieselben werden auf eine Zwischenverbindung von Ferrosulfat und Perschwefelsäure zurückgeführt, die nur schwer zerlegt wird. Aehnliches beobachtet man bei der Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte, wo die Reaction durch Zusatz von Mangansulfat beschleunigt werden kann. Auf derartige schwer zerlegbare Zwischenproducte werden auch Unregelmäfsigkeiten bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffsuperoxyd,

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 681—692. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 4, 429—432.

bei der Reaction zwischen Ozon und Manganaten und andere Fälle zurückgeführt. *Hz.*

Richard Kifsling. Versuche über die Selbsterwärmung von fetten Oelen, die in faserigen oder porösen Stoffen vertheilt sind[1]). — Beim Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes durch rohes, auf 100° erhitztes Leinöl nimmt dasselbe pro Tag 0,87 Proc. seines Gewichtes Sauerstoff auf. Die wirkliche Gewichtszunahme beträgt 0,41 Proc., der Gewichtsverlust 0,46 Proc. Der Gewichtsverlust besteht zu 15 Proc. aus Kohlendioxyd und zu 85 Proc. aus flüchtigen Säuren und anderen organischen Substanzen. Bei grofser Berührungsfläche findet bei zur Aufnahme von Sauerstoff geneigten fetten Oelen eine erhebliche Wärmeentwickelung statt, die sogar zur Selbstentzündung führen kann. Die Gröfse dieser Wärmeentwickelung ist abhängig von der chemischen Natur des Oeles, der Gröfse der Oberfläche (Porosität, feine Vertheilung), dem Schutz gegen äufsere Abkühlung und der Einwirkung des Lichtes. Die Thätigkeit von Mikroorganismen ist für diese Oxydationserscheinungen bedeutungslos. *Hz.*

W. Mcd. Mackey. Spontane Verbrennung von Oelen auf Baumwolle[2]). — Zur schnellen Bestimmung der Gefahr der spontanen Verbrennung von Oelen auf Baumwolle wird Baumwolle, in Oel getränkt, an einem Metallgeflecht in einen Trockenschrank gebracht, und an einem in die Wolle hineinhängenden Thermometer die Temperatursteigerung der Wolle nach einer gewissen Erhitzungsdauer beobachtet. Neutrale Oele bringen keine Temperaturerhöhung hervor, saure dagegen bringen oft die Wolle zur Verbrennung. Beimischungen von Mineralölen erniedrigen die Feuergefährlichkeit saurer Oele bedeutend. *Hz.*

M. Alsberg. Ein Fall von sogenannter Selbstentzündung[3]). — In dem Betriebe des Verfassers sind drei Mal anscheinende Selbstentzündungen von Mennige und Eosinlack vorgekommen. Nur einmal gelang es, eine Untersuchung über die Gründe der Entzündung anzustellen. Das Gemisch von Mennige und Eosin war völlig kalt, so dafs dasselbe die Entzündung nicht verursacht haben konnte. Der Grund war vielmehr der, dafs eine brennende, fünf Fufs entfernte Gasflamme in die Luft verstäubtes Pulver entzündet und dafs der Brand sich schnell bis zu dem Gemenge fortgepflanzt hatte. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 44—49. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 940—941. — [3]) Daselbst, S. 947.

L. Maquenne. Ueber die Explosion der endothermischen Gase [1]). — Für die exothermischen Gasgemenge, d. h. diejenigen, bei deren Umsetzung Wärme frei wird, ist von Berthelot und Vieille nachgewiesen, dafs die Reaction in zwei verschiedenen Weisen vor sich gehen kann, entweder durch Verbrennung, indem die Erwärmung von der Entzündungsstelle sich langsam ausbreitet, oder durch Explosion. Die Geschwindigkeit des letzteren Vorganges ist stets gröfser als diejenige der einfachen Verbrennung. In gewissen Fällen kann sie jedoch so herabgesetzt werden, dafs sie sich der Geschwindigkeit der Verbrennung nähert, und dafs schliefslich die Explosion in den Verbrennungsvorgang übergeht. Das Umgekehrte kann indessen auch eintreten, es kommt vor, dafs Verbrennungen in Explosionen übergehen, wenn die umgesetzte Energie so hohe Beträge erreicht, dafs sie dem Stofse eines Zündkörpers vergleichbar wird. Maquenne unternahm es, diese Verhältnisse an zwei endothermischen Gasen, am Stickoxydul und am Acetylen, einer Prüfung zu unterziehen. Dafs in beiden durch Zündkörper ein Zersetzungsvorgang eingeleitet wird, war schon durch Berthelot festgestellt, fraglich war nur noch, in welcher Art die Zersetzung sich fortpflanzt. Beim Stickoxydul ist der Vorgang zweifellos explosiver Natur. Selbst kleine Mengen eines Explosivkörpers (Fulminat) verursachten in allen Fällen die vollständige Zersetzung des Stickoxyduls unter erheblicher Kraftäufserung nach aufsen, die sich in Zertrümmerung der Gefäfse kund gab. Das Acetylen dagegen erlitt unter gleichen Umständen nur eine ganz geringe Zersetzung in der nächsten Nähe des Explosionscentrums, die an der schwarzen Kohleabscheidung zu erkennen war. Wenn die Mengen des Fulminates gröfser gewählt wurden — bis zu 1 g —, so genügte die Widerstandsfähigkeit von Glasgefäfsen natürlich nicht mehr. Die Versuche wurden dann in Bleirohren von 10 m Länge, 3 cm innerem Durchmesser und 5 mm Wandstärke ausgeführt, an die eine Explosionskammer aus Bronze angesetzt war. Auch hier schritt die Zersetzung nicht durch die ganze Masse fort, sondern machte je nach der Menge des Explosivkörpers in Entfernungen einiger Centimeter bis 5 m von dem Explosionscentrum Halt. Diese Entfernung ist natürlich auch abhängig von der Weite des Versuchsrohres. Aus dem Umstande, dafs die Explosion sich in seitliche Ansatzrohre von 5 mm lichter Weite nicht hinein fortpflanzte, kann geschlossen werden, dafs sie in Röhren von so geringem Durchmesser überhaupt nicht über-

[1]) Compt. rend. 121, 424—427

tragbar ist. Dieser Umstand wird mit Vortheil bei der praktischen Verwendung des Acetylens zu berücksichtigen sein. *R.*

G. Tammann. Zur Wirkung ungeformter Fermente[1]). — Im Gegensatz zu den Beschleunigungen durch Wasserstoff- und Hydroxylionen, die alle hydrolytischen Spaltungen begünstigen, stehen die ungeformten Fermente, die nur auf bestimmte Hydrolysen wirken. Die Wirksamkeit eines Fermentes wird allmählich (in Folge von Zersetzungen) geschwächt. Um die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der Fermente zersetzt werden, wurde Emulsin in Lösung und in fester Form bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Zeiten aufbewahrt und dann die Menge des noch unzersetzten Fermentes durch seine Wirksamkeit auf Salicin bestimmt. Der Zerfall des Fermentes ist eine Reaction erster Ordnung, deren Constanten bei verschiedenen Temperaturen der Gleichung

$$C_{t_1} = C_{t_0} c \frac{A(T_1 - T_0)}{T_1 T_0}$$

entsprechen, wenn C_{t_1} und C_{t_0} die Constanten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_0 und A eine Constante vorstellen. Der Zerfall des Fermentes erfolgt unabhängig von seiner Wirkung. Dieses Untersuchungsverfahren soll als Methode zur Quantitäts- und Identitätsbestimmung von Fermenten dienen. *Hz.*

F. Röhmann und W. Spitzer. Ueber Oxydationswirkungen thierischer Gewebe[2]). — Zum Beweis für die Traube'sche Ansicht, dafs im Organismus sauerstofferregende Körper vorhanden sind, haben die Verfasser Farbstoffcomponenten, die an der Luft von selbst allmählich zu Farbstoffen oxydirt werden, in verdünnter Lösung mit Extracten von Zellen zusammengebracht und beobachtet, dafs die Geschwindigkeit der Oxydation stark anwächst. Die Sauerstofferreger finden sich nur in den Zellen, während die Körperflüssigkeiten mehr oder weniger unwirksam sind. Ein Vergleich der Wirkung verschiedener Organe zeigt, dafs dieselben den Sauerstoff sehr verschieden erregen; Gewebe wirken im Allgemeinen sehr energisch. Fällt man den Brei frischer Organe mit Alkohol und verdrängt man den Alkohol durch Aether, so erhält man Jahre lang wirksame Pulver; dagegen sind die Alkoholextracte ohne Wirkung. *Hz.*

G. Bertrand. Ueber die Oxydationskraft der Lakkase[3]). — Die im Lackbaum von Tonkin vorhandene Lakkase stellt ein

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 426—442. — [2]) Ber. 28, 567—572. — [3]) Bull. soc. chim. 12, 361—365.

neues lösliches Ferment vor, das oxydirend wirkt. Die Oxydationskraft wurde an mehrwerthigen Phenolen, Hydrochinon und Pyrogallol untersucht, und unter Abschlufs von Mikroorganismen die Oxydationskraft sicher erwiesen. Bei der Oxydation von Pyrogallol durch Lakkase wird Sauerstoff aufgenommen und Kohlendioxyd abgegeben, was ein Analogon zur Athmung darbietet; daher ist es interessant, dafs Lakkase Pflanzenstoffe (Tannin, Gallussäure) ebenso oxydirt, wie beim Pyrogallol beschrieben wurde. *Hs.*

Anorganische Chemie.

Apparate und Methoden.

Pumpen und Gebläse.

G. Berthold. Die Originalluftpumpe Otto von Guericke's[1]). — Der Verfasser giebt eine historisch kritische Betrachtung der einzelnen Luftpumpenconstructionen Otto von Guericke's, als deren endgültige Form die in den Experimentis novis beschriebene angesehen werden mufs, deren innere Construction mit der von G. Schott beschriebenen verbesserten Luftpumpe übereinstimmt, während die äufsere bequeme Einrichtung nach der von Boyle-Hooke 1658/59 angegebenen ausgeführt ist. Die in der königlichen Bibliothek zu Berlin befindliche Luftpumpe ist nach den Forschungen von Johann Wimmerstedt nicht die Originalluftpumpe III, welche nach demselben Forscher 1676 nach Stockholm geschafft worden ist, wo sie nach einander in dem Besitz von Dr. Heraeus, J. H. Werner bis 1734 gewesen ist. Ueber den Verbleib derselben nach dieser Zeit fehlt bis jetzt jede Spur. *B.*

P. Spies. Combination der Kolbenluftpumpe mit einer einfachen Quecksilberluftpumpe[2]). — Da die verbesserten Luftpumpen besonderen technischen Bedürfnissen angepafst sind, daher meist sehr complicirt und theuer sind und kleineren Laboratorien wenig Nutzen bringen, bringt Verfasser eine einfachere Construction in Vorschlag, wenn dieselbe mit einer Kolben- oder Wasserstrahlluftpumpe, die bis auf ca. 1 cm saugt, combinirt werden kann. Als besonders zweckmäfsig wird eine Kolbenluftpumpe mit Oelfüllung empfohlen. Eine derartige Luftpumpe ist durch einen

[1]) Ann. Phys. 54, 724—726. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 8, 363—365.

starkwandigen Schlauch und Glashahn mit einer Glaskugel verbunden, die durch ein V-förmiges Knierohr mit einer zweiten Kugel, an die unten ein Glasrohr angesetzt ist, in Verbindung steht. Etwas unterhalb der Ansatzstelle dieses Rohres ist an dieses ein zweites angesetzt, nach oben gebogen und führt durch eine mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd beschickte Kugel zu dem zu evacuirenden Gegenstand. Das erstere Rohr trägt ferner als Verlängerung einen Kautschukschlauch, der mit einer Quecksilberflasche in Verbindung steht. Werden dann mit Hülfe obiger Kolbenluftpumpe die Kugeln evacuirt, so steigt aus der Flasche das Quecksilber durch den Kautschukschlauch und die Glasröhre bis an die Ansatzstelle des Rohres, das zum Recipienten führt. Durch Heben des Quecksilbergefäſses füllt man die zweite Kugel und die Knieröhre mit Quecksilber. Beim Sinken des Quecksilbergefäſses bleibt das Quecksilber in dem Kniestück stehen, während die zweite Kugel und die mit derselben zusammenhängenden Theile luftleer gepumpt werden u. s. f. Gegenüber den gewöhnlichen Quecksilberluftpumpen zeigt die beschriebene die Vortheile, daſs schon bei Atmosphärendruck ihre Arbeit beginnen kann, ohne daſs in einzelne evacuirte Theile Luft eindringen kann, was bei anderen Quecksilberluftpumpen durch Anbringen von Barometerhöhen, in die Quecksilber an Stelle der entfernten Luft eindringen kann, oder durch Ventile, die bei schnellem Arbeiten leicht den Apparat zertrümmern können, geschieht. Die Messung des Vacuums kann in sehr einfacher Weise erfolgen. Die Leistung des Apparates ist in wenigen Minuten viel gröſser, als bei anderen Quecksilberluftpumpen; schon in kurzer Zeit wird ein Vacuum erreicht, in dem elektrische Entladungen nicht mehr möglich sind. Ein weiterer Vortheil ist die Bequemlichkeit in der Hantirung und das geringe Gewicht der Pumpe. Die Luftpumpe sowie die Kolbenluftpumpe sind bei E. Greiner, Berlin, und bei Ferd. Ernecke, Berlin, erhältlich. *B.*

F. Neesen. Selbstthätige Kolbenquecksilberluftpumpe[1]). — Unter Kolbenquecksilberluftpumpe versteht Verfasser die Gattung, bei welcher, wie in der Geiſsler'schen oder Töpler'schen Ausführung, ein gröſserer Behälter durch aufsteigendes und dann wieder fallendes Quecksilber luftleer gemacht wird. Zum selbstthätigen Betriebe einer solchen Pumpe verwendet Verfasser eine Ventileinrichtung, die sich bei der vom Verfasser construirten

[1]) Ann. Phys. 55, 732—736.

Tropfenpumpe sehr bewährt hat. Verfasser erhält so eine einfache, compendiöse und billige Anordnung. *Op.*

F. Neesen. Selbstthätige Tropfen- und Quecksilberluftpumpen mit einem Vergleich des Wirkungsgrades derselben[1]). — Es sind zwei Arten von Quecksilberluftpumpen zu unterscheiden; solche, bei welchen ein gröfserer Raum mit Quecksilber gefüllt und entleert wird, und solche, bei denen in Fallröhren Quecksilber fällt und Luft mitreifst. Unter den letzteren sind die Sprengelpumpe zu nennen und die Tropfenpumpen, bei welchen kleine Quecksilbertropfen in einem dünnen Rohre die Luft vor sich her treiben. An den bereits früher[2]) beschriebenen Tropfenpumpen ist noch eine Verbesserung angebracht, durch welche das obere Ende des Steigerohres des Quecksilbers entweder mit der Wasserpumpe oder mit der Luft in Verbindung gebracht oder ganz abgesperrt werden kann. Auch die Kolbenpumpe hat eine Verbesserung erfahren, dadurch, dafs die bei der Tropfenpumpe benutzte Ventileinrichtung auch bei dieser Anwendung gefunden hat und mit der Modification, dafs die Belastung des Ventils sich so ändert, dafs es erst bei einem bestimmten Quecksilberstand in Wirksamkeit tritt. Was die Wirksamkeit der beiden Pumpenarten anbetrifft, so ist dieselbe aus der Tabelle des Verfassers zu ersehen, in welcher t die Zeit in Stunden, p den Grad der Verdünnung in Atmosphären bedeutet.

Kolbenpumpe			Tropfenpumpe		
	t	p		t	p
1.	5	$6{,}76 \cdot 10^{-7}$	5.	1	$18{,}7 \cdot 10^{-7}$
2.	7	$4{,}27 \cdot 10^{-7}$		2	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$
3.	4	$13{,}45 \cdot 10^{-7}$	6.	1	$15{,}2 \cdot 10^{-7}$
	8	$9{,}56 \cdot 10^{-7}$		2	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$
	21	$3{,}97 \cdot 10^{-7}$		4	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$
4.	10	$3{,}64 \cdot 10^{-7}$	7.	2	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$
	12	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$		5	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$
	17	$1{,}04 \cdot 10^{-7}$	8.	$3^1/_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$
Ueber Nacht stehen gelassen		$23{,}1 \cdot 10^{-7}$		$6^1/_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$

Aus diesen Zahlen schliefst Verfasser, dafs bei Beginn der Luftverdünnung die Kolbenpumpe rascher wirkt als die Tropfenpumpe, während bei einer Druckverminderung auf 0,1 mm die Tropfenpumpe rascher und bedeutend stärker wirkt, weil sie continuirlich wirkt, so dafs in jedem Augenblick ein gegen den Recipienten

[1]) Zeitschr. Instrumentenk. 15, 273—278. — [2]) Daselbst 14, 125—128.

leerer Raum vorhanden ist, in welchen die Luft aus diesem eintritt und durch die fallenden Tropfen in beständiger Bewegung gehalten wird. Bei der Kolbenpumpe kann die Luft nur dann in den leeren Raum eintreten, wenn das fallende Quecksilber die Mündung des Verbindungsrohres nach dem Recipienten frei giebt. Verfasser empfiehlt daher die Kolbenpumpe, wenn nur bis 0,1 mm Verdünnungen hergestellt werden sollen und die stofsweise Wirkungsweise derselben nicht schadet. Wenn dagegen gröfsere Verdünnungen, wie sie für die Glühlampentechnik erzielt werden müssen, nothwendig sind, so ist die Tropfenpumpe vorzuziehen. Ebenso für Destillationen, bei denen es auf stofsfreie Wirkung der Pumpe ankommt. Dazu benöthigt die Tropfenpumpe einer viel geringeren Quecksilbermenge als die Kolbenpumpe, welche sich vor ersterer allerdings durch gröfsere Stabilität auszeichnet. Beide Pumpenarten sind vom Glasbläser Niehls, Berlin N., Schönhauser Allee 168a, für 160 resp. 175 Mk. erhältlich. *B.*

H. Boas. Selbstthätige Quecksilberluftpumpe [1]). — Bei dieser auf dem Sprengel'schen Princip beruhenden Luftpumpe sind die Fallrohre innerhalb einer gröfseren, von einer Vorpumpe zu entleerenden Umhüllungsglocke so angeordnet, dafs sie sich aus einem ebenfalls innerhalb der Glocke angebrachten gemeinsamen Sammelgefäfs durch je ein an jeder Fallröhre angeschmolzenes, in das Sammelgefäfs eintauchendes Rohr mit Quecksilber versorgen. Hierdurch wird erreicht, dafs jede Fallröhre sich unabhängig von der anderen mit dem zur Speisung nothwendigen Quecksilber selbst versieht und gleichzeitig die Niveaudifferenz der zum Betriebe nothwendigen zwei Quecksilberstände den erreichbar geringsten Betrag ausmacht. *Op.*

Aug. Raps. Expansionsluftpumpe [2]). — Um die Verbesserungen, die die für die Glühlampentechnik angewandte selbstthätige Luftpumpe [3]) besonders vortheilhaft gestaltet, auch für die Laboratoriumspraxis nutzbar zu machen, modificirte Verfasser die von ihm construirte Luftpumpe derart, dafs das Heben und Senken des Quecksilbers bedeutend beschleunigt und damit ein schnelleres Evacuiren ermöglicht wird. An Stelle der in der Technik angewandten Druckluft verwendet Verfasser die in Laboratorien leichter herzustellende verdünnte Luft und Luft von Atmosphärendruck zum Heben und Senken des Quecksilbers. Der Uebelstand, dafs beim schnellen Aufsteigen des Quecksilbers

---

[1]) D. R.-P. Nr. 80514. — [2]) Zeitschr. Instrumentenk. 15, 146—150. — [3]) Daselbst 11, 256 und 13, 40.

die Pumpen sehr schnell zerbrachen, ist ebenfalls vermieden; das Quecksilber kann mit grofser Gewalt in die Pumpe eintreten und passirt dann langsam die besonders zerbrechliche Stelle. Da eine genauere Beschreibung der einzelnen Theile dieses complicirten Apparates ohne Zeichnung nicht wohl möglich ist, mufs diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen werden. *B.*

A. Raps. Expansionsluftpumpe[1]. — Die Construction dieser selbstthätigen Lupftpumpe, wie sie in ähnlicher Form in der Glühlampentechnik in ausgedehntem Mafsstabe Verwendung gefunden hat, gestattet ein viel rascheres Evacuiren als bei den bis jetzt gebräuchlichen Pumpen. Ihre Leistungen sind zwar nicht gröfser als bei den früheren Constructionen, indem Verdünnungen erreicht wurden, bei welchen der Partialdruck der Luft zwischen $^1/_{600000}$ bis $^1/_{800000}$ mm Quecksilber schwankt, doch geht das Evacuiren so rasch von statten, dafs, wenn das Volumen der Pumpenkugel ca. 600 ccm beträgt, ein Raum von 4 Litern in etwa einer halben Stunde auf ca. $^1/_{1000}$ mm Quecksilber gebracht werden kann. *Op.*

M. J. Pupin. Eine automatische Quecksilbervacuumpumpe[2]. — Dieselbe besteht aus einer Saugpumpe, mit Hülfe deren Quecksilber auf eine bestimmte Höhe gehoben werden kann, und einer gewöhnlichen Sprengel'schen Pumpe. Erstere wird von einem V-Rohr gebildet, dessen einer Schenkel zur oberen Hälfte erweitert ist und zwei Röhren trägt, deren eine zu einer Wasserstrahlpumpe führt, während die andere in der Mitte verjüngt, dann wieder erweitert mit einem 60 cm darunter stehenden Quecksilberreservoir in Verbindung steht. Der andere engere Schenkel des V-Rohres führt von oben in eine kleine Kugel mit einem unteren Ansatzrohr, das in dem oberen erweiterten Ende einer 16 cm langen Fallröhre mündet, die auf einem zweiten Quecksilberresorvoir aufsitzt. Die beiden Reservoire sind durch Bodentubuli und Kautschukschlauch mit einander verbunden. Das obere erweiterte Ende der Fallröhre trägt noch einen Stutzen, an den die zu evacuirenden Gefäfse und das Manometer angeschlossen wird. Durch die Wasserstrahlpumpe wird das Quecksilber in die V-Röhre gehoben, aus deren engerem Schenkel es bei genügender Höhe in die kleine Kugel überfliefst, aus welcher es in die Fallröhre gelangt. *B.*

K. Kiss. Die Schuller'sche automatische Quecksilberluftpumpe[3]. — Verfasser behandelt in dieser Mittheilung seine

---

[1] Ann. Phys. 55, 556—560. — [2] Sill. Am. J. [3] 49, 19—21. — [3] Zeitschr. Instrumentenk. 15, 59—72.

Untersuchungen über die Wirksamkeit der Schuller'schen automatischen Luftpumpe. Da eine Beschreibung des complicirten Apparates ohne Figuren zu wenig verständlich sein würde, mufs diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. Was die Bestimmung der Wirksamkeit dieser Pumpen betrifft, so wurde der Zeitraum bestimmt, in welchem die Pumpe unter gegebenen Umständen einen mit trockener Luft von bekanntem Volumen gefüllten Raum bis zu einem ebenfalls bekannten Verdünnungsgrad zu entleeren vermag, und die Verdünnungsgrenze, welche man mit dieser Pumpe erreichen kann. Die Bedingungen, unter denen obige Bestimmungen ausgeführt werden konnten, waren, dafs jeder Theil der Pumpe dicht schlofs, was unter Vermeidung von Fett durch Schliffe und Verschlüsse von reinem Quecksilber erreicht wurde. Ferner, dafs die Luft in der Pumpe stets mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, nachdem sie die Chlorcalciumröhren passirt hatte. Die Dauer des Pumpens war durch die Dauer eines Pumpenzuges und die Anzahl derselben bestimmt. Der Saugraum und der Raum der Recipienten wurden mit trockenem Quecksilber kalibrirt. Zur Druckmessung waren in dem Apparat drei Manometer angebracht, die Drucke bis $^{1}/_{1000}$ mm abzulesen und bis $^{1}/_{10000}$ mm zu schätzen erlaubten. Aus einer Reihe tabellarisch geordneter Versuche geht hervor, dafs die Schuller'sche selbstthätige Pumpe eine derjenigen ist, mit welcher die gröfsten Verdünnungen erreicht werden können. *B.*

Gg. J. Mürrle. Neue Vacuumpumpe [1]). — Weil die allergeringste Undichtheit irgend welcher Stellen die Leistung einer Luftpumpe sehr wesentlich beeinflufst, ist es nöthig, dafs die gleitenden Theile häufig nachgesehen und nachgearbeitet, Ventile eingeschliffen und Klappen, sowie Stopfbüchsenverpackung erneuert resp. ergänzt werden. Die neue Vacuumpumpe besitzt sämmtliche oben genannten Theile nicht, und ist daher ihre Wartung die denkbar einfachste, indem sie nur auf das Nachfüllen von vier Schmiergefäfsen beschränkt ist. Die Maschine besteht aus einer mit hohem Nutzeffect arbeitenden Wasserpumpe, welche Wasser aus einem Vorrathsgefäfs in ein höher stehendes Gefäfs drückt, aus dem es durch eine Wasserstrahlpumpe wieder in das Vorrathsgefäfs zurückfällt. *Op.*

M. Berlemont. Sicherheitsventil für Wasserstrahlpumpen [2]). — Um das Zurücktreten des Wassers durch die Pumpe bei Nachlassen des Druckes zu verhindern, hat Verfasser an Stelle des

[1]) Pharm. Zeitg. 40, 851. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 33—34.

Kautschukventils, welches sehr schnell zerstört wird, einen beiderseits mit einem Ansatz versehenen runden oder cylindrischen Glaskörper in die Pumpe eingeführt, welcher bei Zurücktritt des Wassers die Verbindung nach dem zu evacuirenden Raum vollständig absperrt und so den Eintritt des Wassers in denselben so lange aufhält, bis die Pumpe wieder mit ihrer vollen Kraft arbeitet und dann den Glaskörper selbst wieder mit zurücknimmt. *B.*

Albert Kreider. Druckpumpe [1]). — Zwei rechtwinklig zu einander stehende Enden eines engen starkwandigen T-Rohres sind kurz abgeschnitten; an dem einen Ende ist ein Rohrstück angesetzt, das gerade weit genug ist, um eins der vom Verfasser [2]) angegebenen Ventile in sich aufzunehmen. Das zweite Ende ist erweitert und trägt ein weites, an einem Ende durch einen Glasstöpsel verschlossenes Stück Kautschukschlauch, welches nicht breiter ist, als dafs es mit der Hand ganz umfafst werden kann. Das dritte, längere Ende des T-Rohres ist ebenfalls in ein Ventil des Verfassers umgewandelt und ist mit einem Stöpsel in einem Vorstofs gehalten. Ein Druck der Hand auf den Kautschukschlauch verschliefst das erstere Ventil und treibt, wenn der Inhalt des T-Stückes sehr gering gegen den des Schlauches ist, die Luft mit grofser Vehemenz aus dem zweiten Ventil aus. Die Vorrichtung zeichnet sich durch die grofse Einfachheit der Construction aus und kann besonders gut zum Füllen von Büretten aus gröfseren Handflaschen benutzt werden; auch Kipp'sche Apparate können, wenn man in denselben einen höheren Druck erzeugen will, als der Flüssigkeitssäule entspricht, mit der Druckpumpe verbunden werden. *B.*

C. Leifs. Neue Druckluftpumpe [3]). — Zur Erzeugung von Prefsluft im Laboratorium hat Verfasser eine Druckluftpumpe construirt, die 25 Liter Luft in anderthalb bis zwei Minuten auf 1 Atm. prefst. Dieselbe besteht aus einem Fufsbrett, auf welches ein gufseiserner Cylinder aufgeschraubt ist. Der Kolben wird von einer Ledermanchette gebildet, die gegen eine Scheibe mit Kolbenstange geprefst wird. Die Bohrung der Kolbenstange ist am unteren Ende durch ein mit Leder abgedichtetes Verschraubungsstück verschlossen, in welchem ein halbkugelförmiges Ventil sitzt. Das obere Ende der Kolbenstange trägt eine Schlauchspitze. Die Kolbenstange ist in fester Verbindung mit einem Tritthebel, der durch eine Spiralfeder nach dem Niedertreten sofort wieder ge-

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 50, 133—134. — [2]) Dieser JB., S. 412. — [3]) Chemikerzeitung 19, 1357.

hoben wird. Der Cylinder enthält auf dem Boden eine Lederscheibe als Puffer. Das Gewicht der Pumpe beträgt 3,8 kg. Zu beziehen ist dieselbe bei R. Fuefs in Steglitz bei Berlin. *B.*

Gasapparate.

F. J. D. Hinds. Ein neuer Schwefelwasserstoffentwickler [1]). — Der Apparat hat die Form eines V. Der eine Schenkel ist höher als der andere und oben zu einem gröfseren Reservoir erweitert, an seinem unteren Ende befindet sich ein Glashahn. Der andere Schenkel besteht aus zwei über einander stehenden communicirenden Kugeln, von denen die obere zur Aufnahme des Schwefeleisens dient. Ein Glashahn verschliefst die letztere und dient zur Entnahme des Gases. Das Reservoir wird mit Säure gefüllt; durch Oeffnen des Gasentbindungshahnes tritt diese zum Schwefeleisen und wird beim Schliefsen des Hahnes durch den Druck des Gases in das Reservoir zurückgedrückt. Die verbrauchte Säure wird durch den Bodenhahn des Reservoirs abgelassen. Als Vortheile des Apparates werden angeführt die bequeme Gestalt und seine einfache Handhabung. *B.*

Edward P. Harris. Ein neuer Gasentwickelungsapparat [2]). — Um den Uebelstand an Kipp'schen und ähnlichen Gasentwickelungsapparaten zu vermeiden, dafs die Säure nicht vollständig ausgenutzt wird, hat Verfasser einen Apparat construirt, der aus einem Säurebehälter besteht, in welchem sich ein cylindrisches Gefäfs befindet von derselben Höhe wie dieser, das über dem Boden eine Einschnürung besitzt nach Art der Trockenthürme für Gase. In dieses wird das Entwickelungsmaterial wie Zink, Schwefeleisen u. s. w. gebracht. Der untere Theil dieses Gefäfses hat einen Tubus, durch welchen es mittelst einer Glasröhre mit einem ganz in der Flüssigkeit befindlichen Röhre in Verbindung steht, das oben und unten Erweiterungen hat, in welche Ventile eingesetzt sind. Die Ventile wirken so, dafs nur von oben Säure durch die Röhre in das Entwickelungsgefäfs eindringen kann, während die Salzlösung nur unten austreten kann. Es gelangt auf diese Weise stets frische Säure zu dem Entwickelungsmaterial. Es braucht nur von Zeit zu Zeit die verbrauchte Säure unten abgezogen und frische oben aufgegossen zu werden, um den Apparat gebrauchsfähig zu erhalten. *B.*

---

[1]) Chem. News 71, 143. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 809—810.

W. W. Andrews. Ein billiger selbstregulirender Gasentwickelungsapparat [1]). — Derselbe besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche, deren Hals durch einen mit zwei Glasröhren durchbohrten Kork geschlossen ist als Reservoir für die Entwickelungsflüssigkeit. Die eine Glasröhre endigt dicht unter dem Korke, die andere reicht bis ungefähr in die Mitte der Flasche und ist durch einen Kautschukschlauch mit dem eigentlichen Entwickelungsgefäfs verbunden. Letzteres besteht aus einem umgekehrt aufgestellten Pulverglase, auf dessen Hals eine Bleiplatte als Träger des Entwickelungsmaterials aufliegt. Die Säurezuführungsröhre endigt dicht über dem Verschlufs der Entwickelungsflasche und unter der Bleiplatte. Unter der Entwickelungsflasche steht aufrecht ein zweites Pulverglas, welches mit ersterer durch eine Glasröhre mit dazwischen liegendem Hahn verbunden ist. Die Glasröhre endigt dicht unter dem Boden der Entwickelungsflasche und führt das Gas in die untere, welche als Waschflasche dient. An letzterer ist noch eine Röhre zur Entnahme des Gases vorhanden. Der Druck, unter welchem das Gas ausströmen soll, wird durch Veränderung des Niveaus der Flüssigkeit in dem Reservoir und dem Entwickelungsgefäfs regulirt. An Stelle des Pulverglases als Entwickelungsgefäfs kann auch ein Glascylinder dienen, der in einen Holzklotz eingesetzt ist. Als Waschflasche dient dann eine von den gebräuchlichen Formen. Als besondere Vorzüge des Apparates werden angegeben seine Billigkeit, Einfachheit und bequeme Handhabung, indem durch Verschliefsen des Hahnes zwischen Entwickelungsgefäfs und Waschflasche die Säure durch den Gasdruck von dem Entwickelungsmaterial zurückgedrückt wird. Der Apparat liefert ein gleichmäfsiges Gas und gestattet eine vollständige Ausnutzung der Säure. Er kann in jeder Gröfse hergestellt werden. Eine Erhöhung des Gasdruckes im Apparat kann leicht dadurch erreicht werden, dafs man die kürzere Röhre des Säurereservoirs durch Kautschukschlauch und Quetschhahn verschliefst. *B.*

Ad. Vandenberghe. Apparat zur constanten Entwickelung von Gasen durch Einwirkung einer flüssigen Substanz auf eine andere Flüssigkeit [2]). — Der Apparat besteht aus zwei grofsen Vorrathsflaschen, die in erhöhter Stellung mit einer darunter befindlichen gröfseren Flasche, die die Entwickelungsflüssigkeit enthält, durch Glasröhren mit Hähnen verbunden sind. Die erste obere Flasche ist Anfangs leer, die zweite obere enthält die

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 304—306. — [2]) Chemikerzeit. 19, 877.

Flüssigkeit, welche aus der anderen das Gas entwickelt, zwischen der zweiten oberen Flasche und dem Entwickelungsgefäfs ist ein Ventil eingeschaltet. Die untere Flasche erhält noch eine Gasableitungsröhre mit Hahn und eine solche zum Entleeren der Flasche. Durch geeignete Stellung der Hähne und Ansaugen der Flüssigkeit der zweiten Flasche tropft diese aus der Verbindungsröhre aus und die Gasentwickelung beginnt. Will man dieselbe unterbrechen, so braucht man nur den Gasentwickelungshahn zu schliefsen. Durch den Druck des nachentwickelten Gases wird dann das Ventil geschlossen und dadurch der Zuflufs der Entwickelungsflüssigkeit aufgehoben, ferner wird die Flüssigkeit des unteren Gefäfses zum Theil in das erste obere gedrückt, so dafs der Apparat beständig unter dem Druck des Gases steht und arbeitsfähig ist. Als Vortheile des Apparates werden angeführt, dafs die Gasentwickelung unterbrochen werden kann, ferner dafs die Reagentien erneuert werden können, ohne dafs der Apparat aus einander genommen zu werden braucht. *B.*

Albert Kreider. Ventil [1]). — Um das Zurückströmen von Gas, wie es beim Bunsenventil zuweilen vorkommt, zu verhindern, hat Verfasser ein solches construirt, bei welchem das ausgeschlossen ist. Dasselbe besteht aus einer Glasröhre von beliebiger Weite, die an einem Ende geschlossen und darüber etwas ausgezogen ist. In der Verjüngung des Rohres befindet sich eine Oeffnung. Ueber dieses Glasrohr ist ein Kautschukschlauch gezogen, der einen schmalen Schlitz hat. Die Verjüngung des Glasrohres soll nicht stärker sein, als dafs zwischen diesem und dem Schlauch, der lose darüber gezogen ist, ein ganz geringer Abstand ist, aber lang genug, dafs ein Schlitz von ca. 1 cm Länge dicht abgeschlossen wird. Die Oeffnung der Glasröhre mufs sorgfältig abgerundet und eher etwas höher als niedriger wie das umgebende Glas sein. Ist die Oeffnung im Glase gegen den Schlitz um 90° verdreht, so bleibt für den Durchgang des Gases oder der Flüssigkeit Raum genug. Wenn das Ventil trocken ist, so hält es nicht viel Druck aus; dagegen bis zu 1 Atm., wenn dasselbe etwas mit Glycerin befeuchtet ist. Es kann mit Vortheil als Verschlufs von Ammoniak-u.s.w.-spritzflaschen oder als Sicherheitsventil zwischen Wasserstrahlpumpe und Saugflasche angewandt werden. *B.*

Ephraim Greiner. Neue Glashähne mit Sicherheitsvorrichtung [2]). — Um ein Herausschleudern oder Herausheben des Hahnes

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 50, 132—133. — [2]) Ref.: Chem. Centr. 66, I, 580. (Sep. vom Verfasser.)

aus der Röhre zu verhindern und einen dichten Verschlufs zu erreichen, befindet sich am unteren Ende des Hahnes ein kugelartiger Ansatz, über den ein breiter Gummiconus gezogen wird, der sich an eine Ebonitscheibe fest anlegt. Bei einer anderen Form wird eine Sicherheitsscheibe aus Ebonit durch regulirbare Federn, die sich an dem im Hahn befestigten Gewinde befinden, gegen den Rücken gedrückt. *Op.*

Thermometer. Pyrometer.

Maze. Ueber das erste Alkoholthermometer in Paris [1]. — Dasselbe wurde von der Königin von Polen 1658 an Boulliau in Paris übersandt, nachdem es von Florenz durch M. Buratin seinen Weg nach Polen gefunden hatte. Gleichzeitig damit wurde eine Beschreibung und eine Zeichnung desselben Instrumentes übersandt, welche in der Nationalbibliothek mit den Begleitbriefen aufbewahrt werden. Das Thermometer hat die Form unserer heutigen mit Kugel. Das Innere von Röhre und Kugel mafs genau 1 dcm. Der Alkohol war farblos, damit die am Glase anhaftende Flüssigkeit keine falschen Angaben bewirke. *B.*

Q. Majorana. Graphische Calibrirungen von Thermometerröhren [2]. — Verfasser zeigt, wie mittelst einer einzigen Serie von Längenmessungen eines Quecksilberfadens auf Grund der graphischen Darstellung die Thermometerröhre sich bequem calibriren läfst. Bedingung hierbei ist, dafs der Quecksilberfaden nicht zu lang und die jedesmalige Verschiebung kleiner als seine eigene Länge ist. *Op.*

Fr. Grützmacher. Reduction der Angaben von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas 59''' und 122''', sowie aus Resistenzglas auf das Luftthermometer [3]. — Nach vorläufigen Mittheilungen [4] über die aus Jenaer Glas verfertigten ersten Thermometer, welche den Uebelstand gezeigt hatten, dafs die Capillare flach gedrückt war und deshalb leicht Quecksilbertröpfchen in derselben haften blieben, hat Verfasser die neuen aus diesem Glase verfertigten Thermometer einer Untersuchung unterzogen. Da das verwendete Glas den geringsten Ausdehnungscoëfficienten zeigte und auch durch Erwärmung und Abkühlung keine Verschiebung in der

---

[1] Compt. rend. 121, 230—231. — [2] Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 97—104. — [3] Zeitschr. f. Instrumentenk. 15, 250—262. — [4] Daselbst 11, 330.

Lagerung seiner kleinsten Theilchen zu Folge hatte, so war zu erwarten, dafs die aus diesem Glase hergestellten Thermometer kein dauerndes Ansteigen und keine Depression des Nullpunktes zeigen würden. Nach der Bestimmung der Correction der einzelnen Thermometer in Bezug auf Caliber und Eintheilung wurden dieselben mit dem Gasthermometer verglichen. Die Resultate sind in umfangreichen Tabellen zusammengestellt. Auch die Eispunktdepressionen der drei Glassorten wurden untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Sämmtliche Gläser zeigen eine sehr grofse Genauigkeit der Temperaturangaben bis 100°. Das Glas 122''' darf auf Grund dieser Untersuchungen von allen bis jetzt bekannten Thermometergläsern in seinen thermischen Eigenschaften als das beste bezeichnet werden. Es steht seiner allgemeinen Verwendung die wegen seiner grofsen Härte schwere Verarbeitung hinderlich im Wege. *B.*

Friedr. Cochius. Elektrisches Meldethermometer [1]). — Ein gewöhnliches Thermometer trägt an seinem oberen Ende einen Contact für einen Pol einer elektrischen Signalleitung und steht frei beweglich in einer Glashülse, die an ihrem oberen Ende den Contact für den anderen Pol der Signalleitung trägt. Mit dem Quecksilbergefäfs steht das Thermometer auf einem im unteren Ende der Hülse befindlichen Metallstäbchen, dessen Schmelzpunkt mit der zu meldenden Temperatur übereinstimmt. Schmilzt das Stäbchen bei dieser Temperatur, so sinkt das Thermometer in der Hülse herab, die Contacte berühren sich und schliefsen den elektrischen Strom, der das Signal in Thätigkeit setzt. Wo hohe Temperaturen angezeigt werden sollen, müssen die Glasröhren durch Metallröhren ersetzt werden. Empfohlen wird der Apparat für Räume, in denen Substanzen getrocknet werden sollen, die eine Ueberschreitung einer bestimmten Temperatur nicht vertragen können, wie Nitrocellulose u. s. w., ebenso als Feuermelder für Haus und Fabrik. Der Apparat wird von Kaehler u. Martini in Berlin angefertigt und in den Handel gebracht. *B.*

P. N. Raikow. Thermometer mit weitgehender Scala [2]). — Um bei kurzer Länge der Thermometer möglichst weitgehende Scala zu haben, läfst Verfasser die Capillare nicht gerade, sondern im Zickzack oder schraubenförmig verlaufen. Es wird dadurch die Capillare unabhängig von der Länge des Thermometers, so dafs man ganz kurze Thermometer mit sehr weitgehender Scala herstellen kann. Um ein Zerreifsen des Quecksilberfadens zu

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 1733. — [2]) Daselbst, S. 1788.

vermeiden, wird der obere Theil der Capillare mit einem indifferenten Gase angefüllt. Die spiralförmige Capillare kann entweder auf einen Cylinder aufgewickelt sein oder in einer Rinne desselben liegen oder sie kann dicht an die Wand der Thermometerröhre angelegt werden und die Scala auf der äufseren Seite derselben angebracht sein. Die Thermometer sind mit langem Röhrenstiel versehen, der jedoch, um das Thermometer noch kürzer zu machen, gänzlich fehlen kann. Als besondere Vortheile der Thermometer werden angeführt, dafs sie bei weitgehender Scala beliebig kurz gemacht werden können. Auch Correcturen wie bei anderen Thermometern, die nur theilweise erhitzt werden, sind hier überflüssig. *B.*

H. Schiff. Ueber Florentiner Spiralthermometer [1]). — Verfasser erinnert im Anschlufs an die Arbeit von Raikow daran, dafs spiralförmige Thermometer bereits seit 1635 in Florenz hergestellt und 1657 von der Accademia del Cimento benutzt wurden, die ein Intervall von unseren heutigen Graden — 5 bis + 36 umfafsten und in 300 Theile getheilt waren. Die Herstellung vergleichbarer Instrumente dieser Art war sehr schwierig, da das Caliber der langen Steigröhre beim Biegen sehr leicht verändert wurde. Die seit 1654 gemachten meteorologischen Beobachtungen in Italien und Tyrol sind mit diesen Florentiner Instrumenten ausgeführt worden, ebenso die Pariser Beobachtungen im Jahre 1658. Die ältesten Instrumente waren mit Luft, spätere mit Weingeist und erst viel später mit Quecksilber gefüllt, nachdem die Ausdehnung des Quecksilbers genau bestimmt war. Die Instrumente bestehen aus einer Kugel mit Fufs, auf welche ein spiralförmiges, oben in einer kleinen Kugel endigendes spiralförmiges Rohr aufgesetzt ist, welches eine Scala in verschiedenfarbigem Email trägt. In derselben Art wurden auch Aräometer angefertigt, deren Scala mit der Beck'schen nahezu übereinstimmt. *B.*

Edm. van Aubel und R. Paillot. Temperaturmessung durch Thermoelemente [2]). — Gelegentlich einer Untersuchung über die Anwendbarkeit des Gesetzes von Wiedemann und Franz betreffend die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektricität auf Legirungen haben die Verfasser Thermoelemente zur Temperaturmessung benutzt, die aus Eisen-Constantan, Aluminium - Constantan und Constantan - Manganin combinirt waren. Zur Messung der elektromotorischen Kräfte

[1]) Chemikerzeit. 19, 2273. — [2]) Arch. ph. nat. 33, 148—160.

wurde die Poggendorff'sche Methode angewandt, in der Form, wie sie V. Fuchs in seinen Untersuchungen über das thermoelektrische Verhalten einiger Nickel-Kupfer-Legirungen Graz 1893 beschreibt. Die Messungen sind mit einem sehr empfindlichen Spiegelgalvanometer von Hartmann und Braun ausgeführt, die Widerstände und das Clark- und Daniellelement durch Paraffin sorgfältig isolirt und auf constanter Temperatur erhalten. Die Versuchstemperaturen wurden in einem Thermostaten durch constant siedende Flüssigkeiten in der verschiedensten Weise variirt. Die Thermoelemente bestanden aus Drähten von 0,3 mm Durchmesser, die durch Zinn verlöthet waren, und wurden durch Baumwollfäden an den Thermometern befestigt, die die Temperatur der Löthstellen anzeigten. Die Ergebnisse zahlreicher Versuche werden durch die Parabelformel $E = a(T - t) + b(T - t)^2$ dargestellt, worin E die elektromotorische Kraft des Thermoelementes, T die gemessene, t die normalen Temperaturen bedeuten und a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sind. Für die Eisen-Constantankette ist $a = 46,74$, $b = 0,079$, $t = 0$.

T	E beob.	E ber.	Diff.	E für 1° C.
	in Mikrovolts			
14,04	712,03	671,80	+ 40,23	50,69
21	1085,92	1016,38	+ 69,54	51,70
32,6	1683,09	1607,68	+ 75,41	51,62
46,96	2466,83	2512,65	— 45,82	52,52
52,81	2801,21	2688,66	+ 112,55	53,03
78,13	4200,88	4134,03	+ 66,85	53,76
98,0	5327,49	5395,30	— 67,81	53,86

für Aluminium-Constantan $a = 36,69$, $b = 0,053$, $t = 0$.

T	E beob.	E ber.	Diff.	E für 1° C.
	in Mikrovolts			
19,8	749,24	747,23	+ 2,01	37,83
29,98	1149,96	1147,66	+ 2,30	38,32
41,38	1610,39	1609,06	+ 1,33	38,87
50,5	1990,89	1988,00	+ 2,89	39,40
78,71	3209,00	3216,12	— 7,12	40,76
99,21	4165,89	4161,56	+ 4,33	41,98

für Constantan-Manganin $a = 39{,}56$, $b = 0{,}036$, $t = 0$:

T	E beob. in Mikrovolts	E ber. in Mikrovolts	Diff.	E für 1° C.
18,9	749,38	760,54	— 11,16	39,64
31,37	1266,40	1276,49	— 10,09	40,35
44,11	1807,07	1814,68	— 7,61	40,96
59,94	2508,13	2500,82	+ 7,31	41,84
78,55	3344,35	3329,27	+ 15,08	42,57
98,8	4257,21	4259,93	— 2,72	43,08

Die Curven zeigen die Schwankung der elektromotorischen Kraft mit der Differenz der Temperaturen der Löthstellen. Die drei Curven sind gegen die Abscissenaxe geneigt. Für die Elemente Aluminium-Constantan und Constantan-Manganin stimmt obige Formel mit der Erfahrung ziemlich überein. Für die Kette Eisen-Constantan nähert sich die Curve einer geraden Linie und ist zwischen bestimmten Temperaturgrenzen ganz gerade. Die elektromotorische Kraft von Eisen-Constantan ist

nach Klemencic u. Czermak	51	Mikrovolts	pro °C.				
„ V. Fuchs	54,2	„	„ „	zwischen	18	u.	98,0°
	56	„	„ „	„	16	„	206,4°
„ A. Kleiner	58	„	„ „	„	15	„	360°
„ van Aubel u. Paillot	53,86	„	„ „	„	0	„	98,9°

Die Kette Eisen-Constantan ist bei genauen Messungen wegen ihrer Empfindlichkeit vorzuziehen; auch sind die beiden Metalle in sehr dünnen Fäden zu erhalten und auch bei hohen Temperaturen ziemlich beständig. Die Neigung der Curve der elektromotorischen Kräfte gegen die Gerade, welche ihre Endpunkte verbindet, ist um so bedeutender, je geringer die elektromotorische Kraft der Kette ist. *B.*

L. Holborn und W. Wien. Ueber die Messung hoher Temperaturen [1]. — Im Anschlufs an eine frühere Arbeit [2], in welcher Verfasser das Le Chatelier'sche Thermoelement aus Platin gegen eine 10 proc. Platinrhodiumlegirung mit dem Luftthermometer bis 1450° verglichen mit dem Resultat, dafs die einzelnen Thermoelemente nicht unter einander übereinstimmen, sondern stets mit dem Normalelement verglichen werden müssen, haben Verfasser hier die Constanz der Thermoelemente unter verschiedenen äufseren Bedingungen und die Schmelzpunkte einiger Metalle

[1] Ann. Phys. 56, 360—396. — [2] JB. f. 1892, S. 267.

einer genauen Prüfung unterzogen, ferner die Abhängigkeit des Widerstandes reiner Platinmetalle von der Temperatur untersucht und die Messung hoher Temperaturen mittelst des Luftthermometers möglichst weit über die bisher möglichen Grenzen hinaus auszudehnen versucht. Was die benutzten Oefen anbetrifft, so waren dies besonders construirte Chamotte-Gasöfen, die mit einem starken Gebläse Temperaturen bis zu 1750° lieferten, sie dienten besonders zu Schmelzversuchen in Tiegeln. Sollten in einem gröfseren Raume gleichmäfsigere Temperaturen hergestellt werden, so wurden Deville'sche Oefen verwandt, ebenfalls aus Chamotte, in die Graphitthonrohre eingesetzt wurden und dann noch ein Rohr aus schwer schmelzbarem Thon. Der Ofen stand auf einem Windkessel mit etwa 13 cm Winddruck. Geheizt wurde mit Retortengraphit, der von oben eingefüllt wurde. Die höchste Temperatur wurde etwa 8 cm über der Bodenplatte erreicht, betrug 1720° und konnte bei vollständig geschlossenem Ofen noch um 100° gesteigert werden. Die Constanz der Thermoelemente wurde durch Vergleich der von denselben angegebenen Schmelzpunkte verschiedener Metalle geprüft. Bis 1000° stimmten die Angaben der einzelnen Elemente innerhalb 5° überein, auch zeigten sich innerhalb mehrerer Jahre keine sonderlichen Abweichungen in den einzelnen Angaben. Da die Platinrhodiumlegirung zuweilen ein verschiedenes Verhalten zeigte, wurde von Heraeus ein gröfserer Vorrath derselben Legirung hergestellt und die hieraus angefertigten Elemente mit dem Thermoelement und Luftthermometer der Reichsanstalt verglichen, wodurch eine grofse Gleichmäfsigkeit der Elemente erreicht wurde. Die Messung wurde in der Weise ausgeführt, dafs die elektromotorische Kraft der Thermoelemente durch Compensation gemessen wurde. Die Messung von Schmelzpunkten, die auch unter verschiedenen äufseren Bedingungen constant bleiben, erwies sich als besonders geeignet zur Prüfung der Constanz der Elemente. Es stellte sich hierbei zunächst heraus, dafs die Kohle die Drähte verändert und dadurch auch die thermoelektrische Kraft. Der Schmelzpunkt des Goldes z. B. wurde dadurch um ca. 10° erhöht. Durch Glühen in reiner Luft wurden die Drähte wieder corrigirt. Was den Einflufs von Gasen auf die Angaben der Thermoelemente anbetrifft, so erwiesen sich Luft, Wasserstoff oder Vacuum als ohne Einflufs auf die thermoelektrische Kraft, ob nun das Element oder das geschmolzene Gold oder Silber von einer derartigen Atmosphäre umgeben waren. Was den Schmelzpunkt von Nickel anbetrifft, so wurden auch hier gut übereinstimmende Resultate erzielt. Bei

Palladium ergaben sich in Luft constante Werthe, in Wasserstoff Abweichungen, da wahrscheinlich sich durch Einwirkung von Wasserstoff Palladiumsilicium bildet, wobei die Kieselsäure der Thon- oder Porcellanröhre zersetzt wird. Auch auf Platin wirken Kieselsäure und Wasserstoff in ähnlicher Weise ein, während Platinrhodium nicht in der Weise beeinflufst wird. Der Schmelzpunkt des Palladiums wurde so zu ca. 1587° ermittelt. Der Schmelzpunkt des Platins wurde nach der Methode des Durchschmelzens mit Hülfe eines Thermoelementes aus Platinrhodium mit 20 und 40 Proc. Rhodium, dessen Temperaturcoëfficient $= -3620 + 5{,}40\,t^0$ (Mikrovolt) beträgt, zu 1780° ermittelt Folgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte einiger Metalle nach neueren Beobachtungen:

	Violle[1]	Barus[2]	Barus[3]	Holborn u. Wien
Silber	954°	986°	985°	971°
Gold	1045	1091	1093	1072
Kupfer	1054	1096	1097	1082
Nickel	—	1476	1517	1484
Palladium	1500	1585	1643	1587
Platin	1775	1757	1855	1780

Die Messung der Widerstandsänderung mehrerer Platinmetalle mit der Temperatur und unter dem Einflufs von Wasserstoff geschah durch Spannungsmessung eines geraden Drahtstückes in derselben Weise, wie sie zur Messung der thermoelektrischen Kraft und damit zur Temperaturbestimmung des Drahtes diente. Zwischen zwei Stromkreise mit constanter elektromotorischer Kraft E und E_1 und den Stromstärken i und i_1 sind zwei Brückendrähte α und β so eingeschaltet, dafs, wenn α stromlos ist, es β auch ist. In dem einen Stromkreise liegt zwischen den Enden der Brückendrähte ein variabler Widerstand x oder x_1, auf der anderen der constante Widerstand $\mathfrak{W}$. Ist letzterer der gesuchte W, so gilt $xi = Wi_1$ und $x_1 i_1 = \mathfrak{W} i_1$ oder $\frac{i}{i_1} = \frac{W}{\mathfrak{W}}, \frac{x}{x_1} = \frac{R + x_1}{R + x}$, woraus $W = \frac{x}{x} \frac{R + x_1}{R + x} \cdot \mathfrak{W}$ folgt. $\mathfrak{W}$ ist ein constanter Vergleichswiderstand und nahezu $= W$ des heifsen Drahtstückes. R und

[1]) JB. f. 1879, S. 92. — [2]) Sill. Am. J. [3] 48. 332 — [3]) Barus. Messung hoher Temperaturen, S. 88. Leipzig 1892.

R_1 die Gesammtwiderstände der betreffenden Stromkreise. Der Stromkreis mit der elektromotorischen Kraft E diente gleichzeitig zur Compensation der thermoelektrischen Kraft. Beim Erhitzen über 1200° dürfen die Platindrähte nicht zu dünn sein, da durch Verdampfen des Metalls sein Widerstand zu sehr geändert wird, ferner dürfen dieselben bei Gegenwart von Kieselsäure nicht mit den Verbrennungsgasen in Berührung kommen, da nach einer genauen Untersuchung dieser Verhältnisse sich Platinsilicium bildet, welches ebenfalls verändernd auf den Widerstand der Drähte einwirkt. Dasselbe Verhalten zeigt, wie oben erwähnt, auch Palladium. Verfasser haben dann nach der beschriebenen Methode unter Vermeidung der erwähnten störenden Einflüsse die Veränderung des Widerstandes von reinem Platin und Rhodium mit der Temperatur untersucht und die Ergebnisse tabellarisch und graphisch dargestellt. Bei niederen Temperaturen zeigen auch ganz reine Platindrähte keine genaue Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur, wohl aber bei höherer Temperatur. Rhodiumdrähte unterscheiden sich wesentlich von Platindrähten, sie zeigen einen Wendepunkt und einen wesentlichen Unterschied des Temperaturcoëfficienten von geglühtem und ungeglühtem Rhodium. Ueberhaupt erhält das geglühte, also weichere Metall einen kleineren Temperaturcoëfficienten. Ist nach Callendar und Griffith[1] R_0 der Widerstand bei 0°, R_1 bei 100°, R bei der Temperatur ϑ und setzt man

$$\vartheta p = \frac{R - R_0}{R_1 - R_0} \cdot 100 = \frac{R - R_0}{R_0 \alpha},$$

so ist $\vartheta - \vartheta p + \frac{\delta}{100}\left(\frac{\vartheta}{100} - 1\right)\delta$, worin δ den Werth von R bei 440° bedeutet. Die mit dieser Formel extrapolirten Werthe zeigen eine gute Uebereinstimmung mit den von Heycock und Neville[2]) gefundenen. Die von Verfassern gefundenen Werthe ergeben nach ihren Tabellen diese Uebereinstimmung nicht. Was die vorbereitenden Versuche der Verfasser mit Luftthermometergefäſsen aus schwer schmelzbarer Masse in sehr hoher Temperatur anbetrifft, so wurden diese in Gefäſsen aus einer Thonmasse ausgeführt, die nach dem Brennen im Porcellanofen noch beim Schmelzpunkt des Palladiums haltbar waren. Da die Masse nicht gar gebrannt war, waren die Gefäſse sehr porös, was durch eine äuſsere Glasur etwas verringert wurde. Die mit diesen Gefäſsen

---

[1]) JB. f. 1891, S. 234. — [2]) Dieser JB., S. 423.

angestellten manometrischen Versuche zeigten, dafs der Gleichgewichtszustand sich erst nach längerer Zeit einstellte und bei Luft und Stickstoff sich keine Messungen anstellen liefsen. Bei Wasserstofffüllung fand ein schneller Ausgleich des Druckes statt und zwar bis 700° gleichmäfsig, dann aber plötzlich und schnell. Dieses Verhalten beruhte, wie wohl angenommen werden konnte, nicht auf der Undichtigkeit der Gefäfse für Wasserstoff bei hohen Temperaturen, sondern darauf, dafs das in der Masse enthaltene Eisenoxyd wahrscheinlich durch den Wasserstoff reducirt wurde. Auch zeigte es sich bei den diesbezüglichen Versuchen, dafs geprefste Röhren viel weniger porös waren als geformte und bei derartig hergestellten Gefäfsen fand auch für Luft und Stickstoff ein regelrechter Druckausgleich statt. Der Schwund der Gefäfse wurde durch Garbrennen derselben im Deville'schen Ofen beseitigt. Die aus dem Ofen herausragenden Enden blieben aber halbgar und übten dadurch einen schädlichen Einflufs auf die Messungen aus. Sie wurden deshalb in ihrer ganzen Länge gar gebrannt und zeigten nun noch sehr geringe Porosität und zogen kein Wasser mehr an, so dafs sie für luftthermometrische Messungen geeignet waren. Auch ohne Glasur waren sie in kaltem Zustande vollständig luftdicht. Die ungare Masse lieferte sehr gute Schutzröhren für die Bestimmung hoher Temperaturen. Aus ihren Beobachtungen glauben Verfasser folgende Schlüsse ziehen zu dürfen. Die Messung von Widerstandsänderungen ist für Temperaturmessung weniger geeignet als das Platinrhodiumthermoelement. Die Callendar'sche Formel ist keine genügend sichere Grundlage für weitgehende Extrapolationen. Es mufs auch für hohe Temperaturen jeder Widerstand an die absolute Scala angeschlossen werden. Das Thermoelement bietet den Vortheil unvergleichlich gröfserer Constanz bei hoher Temperatur. Der Einflufs der Kohle ist sehr gering. Der Vergleich des Thermoelementes mit dem Luftthermometer ist leicht, da es leicht in dasselbe eingeschlossen werden kann. Die Firma Keiser und Schmidt in Berlin liefert ein d'Arsonvalgalvanometer mit zwei Scalen für Spannung und Temperatur des betreffenden Thermoelementes. Die Zuleitungen sind aus Manganin mit geringem Temperaturcoëfficienten. Das Element ist in einer aufsen glasirten Porcellanröhre mit Nickelmantel. Die Drähte sind durch Porcellancapillaren isolirt; für hohe Temperaturen werden besondere Schutzröhren aus schwer schmelzbarer Masse geliefert. Die Temperatur der zweiten Löthstellen wird durch ein angehängtes Thermometer gemessen und entsprechend der Nullpunkt corrigirt. *B.*

Heräus. Ueber Pyrometer [1]). — Der Vortrag enthält eine Besprechung der Arbeit von Holborn und Wien [2]) über die Messung hoher Temperaturen, für welche zwei pyrometrische Methoden in Betracht kommen konnten, nämlich die von Siemens eingeführte Messung des mit der Temperatur veränderlichen elektrischen Widerstandes und die Bestimmung der thermoelektrischen Kraft des von Le Chatelier angegebenen Thermoelementes aus Platin gegen eine Platinrhodiumlegirung. Die Widerstandspyrometer leiden an dem Uebelstande, dafs neben der grofsen Ausdehnung der Widerstandsrolle das Isolirmaterial nicht genügend Isolirfähigkeit und die Pyrometer für hohe Temperaturen daher nicht genau genug sind. Das Thermoelement zeigt diese Uebelstände nicht und ist auch bei hohen Temperaturen genau und zwar besonders, wenn die Elemente aus demselben Drahtstück hergestellt sind. Mit steigendem Rhodiumgehalt der Legirungen nimmt die thermoelektrische Kraft bei hohen Temperaturen bedeutend zu; bei niederen Temperaturen ist der Unterschied gering. Es wird nun von W. C. Heräus gemeinsam mit Keiser und Schmidt in Berlin ein sehr genaues Instrument hergestellt, welches mit dem von Holborn u. Wien hergestellten Instrument der physikalisch technischen Reichsanstalt verglichen wird. Die Elemente bestehen aus einem 1,5 m langen, 0,6 mm starken Platindraht gegen einen gleich langen und gleich starken Draht einer 10 proc. Platinrhodiumlegirung. Die Verbindung beider Drähte geschieht durch directes Zusammenschmelzen oder auf mechanischem Wege. Das Galvanometer ist nach d'Arsonval hergestellt und gestattet Messungen von 500 bis 1500°. Für Temperaturen bis 1600° ist das Thermoelement mit besonders schwer schmelzbarem Material zu umhüllen. Das Galvanometer zeigt auf zwei Scalen die elektromotorische Kraft in Volt und direct die Temperaturen an. Die Versuche, die mit dem Pyrometer in der Königl. Porcellan-Manufactur und an anderen Stellen ausgeführt worden sind, haben in jeder Richtung befriedigt. Der Preis beträgt 300 Mark. Zum Schutze der Drähte gegen Feuergase werden Porcellan- oder Metallrohre mitgeliefert. Für den Gebrauch werden besondere Vorsichtsmafsregeln gegeben. *B.*

W. C. Heräus. Neue Apparate [3]). — Es werden die von Heräus und Keiser u. Schmidt ausgeführten Pyrometer empfohlen, die nach den Angaben von Holborn und Wien an-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 431—434. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Chemikerzeit. 19, 1424.

gefertigt und von diesen geprüft worden sind. Die näheren Angaben sind in der Arbeit von Holborn und Wien enthalten, auf welche verwiesen wird. *B.*

W. C. Heräus. Das Le Chatelierpyrometer[1]. — Auf Grund der Versuche von Holborn und Wien hat Verfasser ein Pyrometer construirt und in den Handel gebracht, das in Verbindung mit einem Galvanometer nach d'Arsonval Temperaturen von 0 bis 1600° zu messen gestattet. Die im Pyrometer zur Verwendung kommenden Drähte bestehen aus Platin und 10 proc. Platin-Rhodiumlegirung, deren Verbindung unter Ausschlufs fremder Metalle durch directes Zusammenschmelzen hergestellt ist. *Op.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Die Messung hoher Temperaturen mit Hülfe des Platin-Widerstandspyrometers[2]. — Bei der Untersuchung der Verfasser über Legirungen benutzen dieselben zur Bestimmung der Schmelzpunkte eine Methode, die sehr schnell die Temperatur anzeigte und sehr geringe Schwankungen derselben mit grofser Genauigkeit anzugeben vermochte. Zu diesem Behufe bedienten sie sich des Platin-Widerstandspyrometers, das von Siemens angegeben, von Callendar und Griffiths sehr vervollkommnet wurde. Das Instrument besteht aus einem Faden aus reinem Platin mit einem Durchmesser von 0,008 bis 0,004 Zoll bei einem Widerstande von 3,3 Ω bei 0°. Der Faden ist doppelt zwischen dünnen Glimmerplatten ausgespannt und reicht bis nahe auf den Boden einer innen und aufsen glasirten Porcellanröhre. Die Röhre ist 400 mm lang und mifst aufsen 12 mm, innen 7 mm und ist gerade weit genug, dafs sich die Glimmerplatten hindurchschieben lassen. Die Enden des Mefsdrahtes sind stärkere Platindrähte, die auswendig durch Klemmschrauben gehalten werden. Das so beschaffene Instrument bildet einen Theil einer Wheatstone'schen Brücke. Der Fehler, der durch Messung der stärkeren Enden des Pyrometerdrahtes, deren Temperatur von der des eigentlichen Pyrometers sehr verschieden ist, in die Rechnung hineinkommt, wird compensirt durch einen Zusatzdraht zum Rheostaten, der genau den Widerstand der Mefsdrahtenden hat und so weit mit in die Pyrometerhülse hineinragt, wie das starke Ende des Pyrometerdrahtes. Als Mefsinstrument dient ein empfindliches Spiegelgalvanometer. Die Brücke selbst besteht aus zwei genau gleichen Widerstandsdrähten; die Nullstellung wird durch Contactverschiebung auf einer Scala zwischen den variablen Widerständen erreicht. Als Stromquelle

[1] Zeitschr. Elektrochem. 2, 276—277. — [2] Chem. Soc. J. 67, 160—199.

dient ein Leclanchéelement, das durch einen 100 Ω-Widerstand so geschwächt ist, dafs dadurch keine Temperaturerhöhung in dem Stromkreise hervorgebracht wird. Die für die Widerstands- und Brückendrähte nothwendigen Correcturen sind zur Aichung der verschiedenen Pyrometer tabellarisch von den Verfassern zusammengestellt worden und die zur Bestimmung der Fundamentalpunkte gebräuchlichen Methoden ausführlich beschrieben und auf ihre Genauigkeit und Constanz durch zahlreiche Versuche controlirt. Aus dem tabellarisch zusammengestellten Zahlenmaterial geht hervor, dafs der Fundamentalabstand der Instrumente ganz allmählich in die Höhe rückt, wenn sie lange Zeit bei hohen Temperaturen benutzt worden sind. Verfasser neigen zu der Ansicht, dafs diese Veränderung beim Abkühlen der Pyrometer eintritt und dafs die Glimmerblättchen, die zur Befestigung der Drähte dienen, einen wesentlichen Einflufs darauf ausüben. Ferner scheint das Schmelzen der Glasur auf der Innenseite der Porcellanröhren bei Temperaturen über 1000° einen Einflufs auf die Angaben der Instrumente zu haben, sobald der Draht oder die Glimmerplättchen die Instrumente der Röhre berühren. Nach Beschreibung der Instrumente gehen Verfasser zur Bestimmung der Schmelzpunkte einiger Metalle über. Die Metallproben wurden in cylindrische Tiegel gegossen und unter Umrühren erstarren gelassen. Die Pyrometer wurden in einer Muffel vorgewärmt, dann in das Metall eingesenkt und nach dem Experiment in der Muffel erkalten gelassen. Um Oxydation der Metalle zu vermeiden, wurde ein Strom von Leuchtgas oder Wasserstoff über die Oberfläche derselben geleitet. Für reines Zinn ergab sich so der Schmelzp. 231,91°, für Zink 418,57°, während Griffiths 417,6° fand, für Magnesium 632,5 bis 632,8°, für reines Antimon 629,54°, für Aluminium 654,5°, für Silber im Mittel 960,7°, für Gold 1061,7°, für Kupfer 1080,5°. Es wurden noch die Schmelzpunkte von einigen Salzen untersucht und gegen die von Victor Meyer, Riddle und Lamb[1]) gefundenen Zahlen, die mit dem Luftthermometer erhalten wurden, einige Abweichungen constatirt. Verfasser sind der Ansicht, dafs bei V. Meyer die Temperatur des Bades höher ist als der wirkliche Schmelzpunkt der Salze. Aus dem Vergleich ihrer Zahlen mit denen von Victor Meyer, Riddle und Lamb und Holborn u. Wien[2]) schliefsen Verfasser, dafs im Allgemeinen die von ihnen gefundenen Zahlen etwas höher als die der ersteren Forscher sind, dafs aber die

[1]) JB. f. 1894, S. 85. — [2]) JB. f. 1892, S. 267.

letzteren, die mit Hülfe von Thermoelementen erlangt sind bis 1100°, sehr gut mit ihren Zahlen übereinstimmen. Verfasser beschreiben dann noch ihre Bestimmungen des Eis- und Siedepunktes von Wasser. Ferner des Siedepunktes von Schwefel, als welcher eine Temperatur von 444,53° gefunden wurde bei einem Barometerstande von 762,04 mm. *B.*

Brenner. Thermostaten.

Neuer Gasbrenner, System Denayrouze [1]). — B. Lewes macht den englischen Gasfachmännern folgende Mittheilungen über den neuen Brenner: Da die Mischung von Luft und Gas im Bunsenbrenner keine vollständige ist, da das Gasgemenge den Brenner zu rasch durchströmt, so ist die Beschleunigung, welche die Verbrennung hierbei erfährt, gering gegen die, welche bei vollständiger Mischung erzielt werden kann. In dem von Denayrouze construirten Brenner mischen sich die Gase zunächst wie in einem Bunsenbrenner, dann aber wird kurz vor der Verbrennungsöffnung durch einen sehr rasch laufenden kleinen Ventilator oder Mischapparat eine vollkommene Vermengung erreicht. Es kann so eine viel höhere Temperatur erreicht werden, als es anders möglich ist. Liefert ein gewöhnlicher Auerbrenner pro Cubikmeter Gas 446,4 Stundenkerzen, so liefert der Denayrouzebrenner mit demselben Glühkörper 964. Der Brenner bedarf keines Cylinders, dagegen zum Betriebe des Ventilators eines kleinen Elektromotors von 0,1 Amp. und 1,3 Volt oder eines Uhrwerks. *B.*

F. Allihn. Gasbrenner mit verstellbarem Brennrohr zur Erzeugung einer in allen Theilen gleich heifsen Flamme [2]). — Das Brennerrohr dieses dem Bunsenbrenner ähnlichen Brenners ist nach oben conisch erweitert und in der Höhe verstellbar. Man kann es nun durch geeignete Stellung des Rohres erreichen, dafs der kalte innere Theil der Bunsenflamme verschwindet und dieselbe in allen Theilen so heifs wird, dafs ein starker Kupferdraht darin schmilzt. Der Brenner ist oben mit einem Drahtnetz verschlossen und eignet sich besonders zum gleichmäfsigen Erhitzen von Tiegeln. Der Brenner wird von Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin in den Handel gebracht. *B.*

J. Schober. Betrifft Gasbrenner mit verstellbarem Brennerrohr zur Erzeugung einer in allen Theilen gleich heifsen Flamme [3]). —

[1]) J. f. Gasbeleucht. 38, 433. — [2]) Chemikerzeit. 19, 426. — [3]) Daselbst, S. 510.

Verfasser bemerkt zu dem von Allihn[1]) beschriebenen Brenner, dafs ein solcher schon seit vielen Jahren von ihm fabricirt werde und zwar so, dafs die Brennerköpfe abschraubbar sind und die Luftlöcher durch eine durchbrochene drehbare Hülse behufs Regulirung des Luftzutrittes ganz oder theilweise verschlossen werden können. *B.*

J. Spüller. Brenner für Oelgas[2]). — Um mit Oelgas eine rufsfreie Flamme zu erzielen, hat Verfasser einen Brenner construirt, der aus einem gufseisernen Fufs mit Gaszuführung und einer $^{3}/_{4}$ bis 1 mm weiten Düse besteht. Das Brennrohr wird von einem kleinen in den Fufs geschraubten Stativ mit Ring getragen und kann je nach der Gröfse der zu erzielenden Flamme hoch und tief gestellt werden, indem stets die zum Verbrennen der schweren Kohlenwasserstoffe nothwendige Luft durch die untere weite Oeffnung des Brennerrohres mit angesaugt wird. Der Gasdruck darf nicht gering sein, am besten 60 bis 65 mm Wasserdruck. *B.*

G. Barthel. Benzin-Gebläselampe[3]). — Um die Flamme der Benzinbrenner nicht nur in senkrechter, sondern auch in geneigter und wagerechter Lage benutzen zu können, ist der Behälter der Lampe um eine horizontale Axe drehbar angebracht worden, so dafs demselben jede Neigung gegeben werden kann. Im Uebrigen unterscheidet sich die Construction des Brenners nicht wesentlich von der früher beschriebenen[4]). *B.*

Peters und Rost. Hitzesammler für Verdampf- und Kochzwecke[5]). — Um beim Arbeiten mit Verdampf- oder Kochgefäfsen den durch Ausstrahlung derselben verursachten Wärmeverlust zu vermeiden, lassen Verfasser die Flammen in einem Conus von Eisenblech brennen, der aufsen mit Asbest bekleidet ist. Der Conus kann mit einem Rand auf den Ring eines Dreifufses aufgesetzt werden und reicht mit seiner unteren Oeffnung noch etwas unter den oberen Rand eines Bunsenbrenners. Im Inneren ist ein kleiner Schornstein eingesetzt, innerhalb dessen die Flamme brennt. Der Apparat hat eine obere Oeffnung von 25 cm und einen Satz Ringe. Der Apparat gebraucht nur ein Drittel bis ein Viertel der Kochzeit oder ein Drittel bis ein Viertel der vollen Flamme, um denselben Effect zu erzielen. *B.*

J. Volhard. Gasofen für Elementaranalyse[6]). — Die Fehler

---

[1]) Vorstehendes Referat. — [2]) Chemikerzeit. 19, 602. — [3]) Daselbst, S. 833. — [4]) JB. f. 1893, S. 254; f. 1894, S. 318. — [5]) Chemikerzeit. 19, 904. — [6]) Ann. Chem. 284, 241—244.

der gewöhnlichen Gasöfen nach Bunsen, v. Babo, Erlenmeyer, dafs die Thonkacheln einen viel zu weiten Raum um die Röhre lassen, so dafs die Wärme nicht richtig ausgenutzt wird; dafs ferner die Brenner zu viel bestrahlt, daher sehr heifs werden und dann zurückschlagen, vermeidet Verfasser dadurch, dafs er den Kacheln eine Form giebt, durch welche sie einen engen Canal um das zu erhitzende Rohr bilden und dasselbe sehr intensiv bestrahlen, wobei auch die obere Seite des Rohres geheizt wird. Eine Bestrahlung der Brenner ist durch die Form des unteren Theiles der Kacheln ausgeschlossen. Die Brenner selbst haben oben eine Erweiterung, in welche ein Drahtnetz eingesetzt ist, so dafs auch bei geringer Gaszufuhr die Flammen nicht zurückschlagen. Auch die alten Oefen lassen sich leicht für die neuen Kacheln umbauen, indem nur die Träger derselben etwas tiefer und nach der Mitte zusammengerückt werden und die Rinne, in welcher das Verbrennungsrohr liegt, verändert wird. Die Oefen liefern eine viel intensivere Hitze als die Erlenmeyer'schen und verbrauchen nur halb so viel Gas. Die Oefen sind vom Mechanicus Dreefs, Halle a. d. S., zu beziehen. *B.*

F. P. Dunnington. Ein verbesserter Gasregulator [1]. — Derselbe besteht aus einer V-Röhre, die an einem verticalen Gestell befestigt ist. Der eine Schenkel ist mit einem engeren Glasrohr verschmolzen, das mit einem Thermostatenkörper in Verbindung steht. Der andere Schenkel ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen die am Ende mit feinen Oeffnungen versehene Gaszuführungsröhre führt. Letztere ist eine parallelschenklig umgebogene Röhre, deren äufserer Schenkel über eine Scala führt und durch einen beweglichen Kautschukschlauch mit der Gasleitung verbunden ist. Der an der Scala vorbeiführende Schenkel der Gaszuführung trägt einen Zeiger, den man auf einen beliebigen Punkt der Scala entsprechend der gewünschten Temperatur einstellt. Die einzelnen Punkte der Scala müssen empirisch festgelegt werden. An den mit Quecksilber gefüllten Schenkel der V-Röhre ist noch eine Röhre zur Ableitung des Gases angeschmolzen. *B.*

A. Stutzer und R. Burri. Einfache Thermostaten für gährungsphysiologische und bacteriologische Arbeiten, sowie für die Prüfung von Saatwaaren [2]. — Der Thermostat besteht aus einem zweithürigen Schrank, der mit Ausnahme der Thürseite von einem

[1] Amer. Chem. Soc. J. 17, 781—783. — [2] Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 1, II, 625—627.

doppelwandigen, zu einem Viertel bis zu einem Drittel mit Wasser gefüllten Zinkkasten umgeben ist. Dieser Zinkkasten ist mit Zuflufs- und Abflufsvorrichtung für Wasser und einem Rohrbeck'schen Dampftensionsregulator versehen; die Heizung erfolgt durch einen Bunsenbrenner. Ueber die gesammte Vorrichtung wird ein gleichfalls mit Thüren versehener bodenloser Holzschrank gestülpt, der auf der Innenseite mit Filz bekleidet ist. Im Inneren des Thermostatenschrankes befindet sich ein eisernes Gestell, auf welches 16 verzinkte Wannen aus Eisenblech gesetzt werden können; eine derselben wird mit Wasser gefüllt, um die Luft feucht zu halten. Die Temperaturschwankungen betragen $\pm 1^0$ C. Die Ausmessungen im Inneren des Schrankes betragen 110 cm Höhe, 86 cm Breite, 40 cm Tiefe. Der Apparat wird von Franz Müller in Bonn gefertigt. *Smdt.*

A. Gawalowski. Winkelthermoregulator [1]). — Diese Regulatoren sind speciell für solche Trockenschränke construirt, welche einen seitlich angebrachten Regulator benöthigen. Das Quecksilbergefäfs besitzt an der Seite einen Stutzen, welcher durch einen Metallcanal in den eigentlichen Trockenraum ragt und hier erwärmt wird. Die Regulirung des Gaszutrittes erfolgt bei Ausdehnung des Quecksilbers in bekannter Weise. Bei Spiritusheizung nimmt das Quecksilber eine Metall- oder Glaskugel mit, die dann durch Hebel- und Seilübertragung eine Schutzscheibe über die Flamme legt. Bei einer anderen Form ist in den Trockenschrank eine in einer Hülle befindliche Metallspirale eingelassen. Die Erwärmung oder Abkühlung versetzen die Spirale in eine drehende Bewegung, die dann wieder in geeigneter Weise auf die Schutzscheibe übertragen wird. *Op.*

M. Berlemont. Thermoregulator [2]). — Die Vorrichtung unterscheidet sich nicht wesentlich von dem gebräuchlichen Thermoregulator aus Glas. Es ist an den rechten Schenkel des V-förmigen Apparates noch ein dem anderen paralleler Schenkel angeschmolzen, in den von oben eine Schraube eingeführt ist, durch deren Einstellung eine endgültige Regulirung bis auf $0{,}2^0$ ermöglicht werden soll. Der ganze Apparat ist mit Quecksilber gefüllt. *B.*

Wasser- und Luftbäder.

J. Volhard. Wasserbäder mit constantem Niveau [3]). — Die bekannten Constructionen von Wasserbädern mit constantem

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **24**, 87—88; Chem. Centr. **66**, I, 986. — [2]) Bull. soc. chim. **13**, 228—229. — [3]) Ann. Chem. **284**, 233—235.

Niveau, welche derartig eingerichtet sind, dafs das Wasserbad mit einem kleinen Behälter verbunden ist, in welchen beständig Wasser zufliefst und nach Erreichen eines gewissen Standes durch ein Röhrchen abfliefst, haben thatsächlich kein constantes Niveau, indem, wenn das Wasser abgeflossen ist, bei erneutem Zuflufs unter Bildung eines Meniscus um die Abflufsöffnung eine Stauung des Wassers eintritt, bis der Meniscus durchbrochen wird. Es schwankt so der Wasserspiegel in dem Bade, es wird beim Abfliefsen heifses Wasser aus dem Bade gesaugt, während bei der Stauung kaltes in dasselbe eindringt. Auch noch andere Uebelstände, die einen erhöhten Gasverbrauch und zeitweiliges Durchbrennen von Bädern zur Folge haben, sind vorhanden. Verfasser vermeidet diese Uebelstände dadurch, dafs er sämmtliche Wasserbäder von einem Reservoir mit destillirtem Wasser füllt. Das Reservoir ist nach Art einer Mariotte'schen Flasche eingerichtet und steht durch eine verzinnte Bleileitung mit den einzelnen Tischen in Verbindung, wo dieselbe durch einen Hahn verschlossen ist. Von diesen aus werden durch Gummischläuche die einzelnen Bäder angeschlossen. In diesen steht das Wasser bis zu einer bestimmten Höhe und es fliefst nur so viel nach, wie verdampft. Die Reservoire sind alte Metallgasometer; die Bäder nach Becchi sind so eingerichtet, dafs nur der untere cylindrische Theil sich mit Wasser füllen kann. Geheizt werden die Bäder mit den sehr sparsam brennenden Reischauer'schen Brennern. *B.*

Johannes Thiele. Heizvorrichtung für Trockenkästen [1]). — Da die Schrauben, mit Hülfe deren die Heizschlangen an Trockenschränken in verschiedenen Höhen eingestellt werden, sehr leicht versagen und besonders, wenn sie heifs geworden sind, sich schlecht hantiren lassen, befestigt Verfasser dieselbe an einer Schiene, die mit einer Führung den Füfsen des Trockenschrankes angepafst ist. Auf einer zweiten auf die erste aufgelegten und mit Hülfe zweier scheerenartiger Handhaben auf dieser beweglichen Schiene ist eine zweite Führung angebracht. Durch Zusammendrücken der Handhaben lockern sich die Führungen, die Heizschlange kann bewegt werden; beim Nachlassen des Druckes werden die Handhaben durch eine zwischen denselben angebrachte Feder aus einander gedrückt, wodurch die Führungen sich wieder an die Füfse des Schrankes anpressen. Die Vorrichtung wird bei Dr. Bender und Dr. Hobein in München angefertigt. *B.*

K. Ulsch. Combinirter Trockenapparat mit constanter

---

[1]) Ber. 28, 2601—2602.

Temperatur[1]). — Um Substanzen in einem Strom erhitzter Luft trocknen zu können, benutzt Verfasser einen Trockenapparat von der Form des doppelwandigen Trockenschrankes. Der Raum zwischen den Doppelwandungen ist von oben nach unten von vier]-förmigen Heizrohren durchzogen, von denen jedes einzelne als Trockenvorrichtung benutzt werden kann. In die oberen Enden dieser Heizrohre werden Glasschiffchen mit den zu trocknenden Substanzen hineingeschoben. Als Heizflüssigkeit dient reines Wasser, von dem nur wenig durch einen unteren Hahn des Kastens eingelassen wird. Nachdem das Wasser zum Kochen erhitzt und die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, wird der Dampfraum durch ein enges Kupferrohr mit einem Standcylinder in Verbindung gebracht, der auf dem Boden Quecksilber enthält, im Uebrigen ganz mit Wasser gefüllt ist. In den Cylinder ist durch den luftdicht schliefsenden Korken eine Steigeröhre eingeführt, die oben kugelförmig erweitert und nach Art eines Thermoregulators Zu- und Ableitung für das Heizgas des Apparates besitzt. Da aus dem Apparat kein Wasser verdampft, so kann er lange Zeit in Thätigkeit sein. Die aus den Heizröhren ausströmende Luft ist etwas über 100° warm. Durch Trennung der einzelnen Heizröhren ist es möglich, einzelne derselben unabhängig von den anderen im absolut trockenen Luft- oder Gasstrom oder im Vacuum zu benutzen. Dabei bleibt der eigentliche Trockenraum des Apparates noch frei. *B.*

S. Cerhez. Asbest-Luftbad[2]). — Dasselbe besteht aus einer Asbestschale mit flachem Rand, auf welche ein durchbrochener Helm aufgesetzt und durch Messingklammern festgehalten wird. Auf den Helm passen drei Asbestringe. Es ist mit diesem Apparat möglich, die Verdampfung einer Flüssigkeit in einem Drittel der Zeit zu bewerkstelligen, wie mit einem Wasser- oder Sandbade. Der Apparat wird von F. Hugershoff in Leipzig angefertigt. *B.*

Kaehler und Martini. Digestorien nach Dr. Homberg, mit Vorrichtung zur Ausgleichung der Temperatur[3]). — In den neuen Digestorien für Farbbäder befindet sich ein beweglicher Siebboden, der mittelst eines Stabes mit Handgriff, welcher durch den Deckel des Digestoriums reicht, auf und ab bewegt werden kann, wodurch ein schnelles und energisches Mischen der Flüssigkeit erreicht wird. Auf dem Digestorium selbst befinden sich mit Asbest oder Stoff umhüllte Metallringe zur Aufnahme der Farbbecher. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. **19**, 1183. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 561. — [3]) Chemikerzeit. **19**, 2165.

J. Volhard. Oefen zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren [Schiefskasten][1]. — Zum Erhitzen von Schiefskasten benutzt Verfasser Petroleum, welches, da es zwischen 130 und 300° destillirt, innerhalb dieser Grenze jede Temperatur constant zu erhalten gestattet, indem man das Destillat ab- oder zurückfliefsen läfst. Der Apparat, in welchem Verfasser auf Grund dieses Verhaltens des Petroleums Röhren auf bestimmte Temperatur erhitzt, besteht aus einem kupfernen Kesselchen von ⌓-förmigem Querschnitt von 56 cm Länge, welches von zwei horizontalen Röhren durchzogen ist, in die ein zweizölliges Eisenrohr eingeschoben werden kann. Das Kesselchen hat oben drei Oeffnungen für ein Thermometer, zum Nachfüllen des Petroleums und zur Aufnahme eines Kühlers. Letzterer ist aufsen Luft-, innen Wasserkühler und mit dem Kesselchen durch ein Y-förmiges Rohr verbunden, dessen nach unten gerichtetes Ende in den Tubus des Kesselchens eingeschliffen ist. Die nach oben gerichteten Enden sind mit dem Kühler verbunden, das eine im Boden endigend, das andere etwas darüber; ersteres hat in der Mitte einen Hahn mit T-förmiger Bohrung, durch welchen man das Destillat entweder zurück in den Kessel oder nach aufsen abfliefsen lassen kann. Man kann nun so lange abdestilliren, bis der gewünschte Siedepunkt erreicht ist, und nun zurückfliefsen lassen. Die zu erhitzende Glasröhre liegt in einer beiderseits verschliefsbaren Eisenröhre, die in die Kupferröhre des Kesselchens eingeschoben wird. Das Siedekesselchen liegt in einem Kasten von Eisenblech mit gewölbtem Deckel, der mit Chamotte ausgefüttert ist. An dem Eisenblechkasten sind noch Haken angebracht, an welche Kapseln von Eisenblech angehangen werden können, damit, wenn bei Explosionen die Kappe des Eisenmantels abgerissen wird, diese keinen Schaden anrichtet. Zur Heizung dienen drei Bunsenbrenner mit Drahteinlagen, bei welchen die Flamme nicht zurückschlägt. Der Apparat ist von A. Tietz, Halle a. S., zu beziehen. Es werden von Kaehler und Martini hierzu Glasröhren aus Weber'schem Glase geliefert, die an einem Ende verjüngt sind, so dafs ein Zuschmelzen derselben sehr leicht ausgeführt werden kann. *B.*

L. C. Levoir. Gradation in Drucken[2]. — Um das Zerspringen von Carius- oder Bombenröhren zu verhindern, erhitzt Verfasser dieselben mit Hülfe eines durch den elektrischen Strom glühend gemachten Drahtes. Derselbe wird isolirt durch einen eine Röhre luftdicht schliefsenden Kork durch conische Glas-

---

[1]) Ann. Chem. 284, 235—241. — [2]) Chem. News 72, 101.

röhrchen eingeführt. Durch eine Druckpumpe wird dann der Druck, der auf der Aufsenseite der eingesetzten Bombe lastet, erhöht. Verfasser konnte mit dieser Vorrichtung bei 0° gesättigte Chlorwasserstoffsäure auf 250° erhitzen, ohne dafs eine Explosion der Röhre erfolgte. *B.*

Destillation und Extraction.

J. J. L. van Rijn. Eine Modification des Liebig'schen Kühlapparates [1]). — Um den Liebig'schen Kühler gleichzeitig als Destillations- und Rückflufskühler verwenden zu können, hat Verfasser das untere Ende der Kühlröhre um ca. 120° umgebogen und schräg durch den Kork des Siedekolbens hindurchgesteckt. Es kommt so der Kühler schräg aufwärts zu stehen; durch eine Drehung des Kühlers um 180° um das umgebogene Ende kommt der Kühler schräg abwärts zu stehen und die condensirte Flüssigkeit fliefst aus demselben ab. *B.*

H. Michaelis. Eine Modification des Liebig'schen Kühlapparates [2]). — Verfasser bestätigt die Zweckmäfsigkeit der von J. J. L. v. Rijn [3]) beschriebenen Vorrichtung, welche es ermöglicht, durch einfache Drehung des Apparates einen aufsteigenden Kühler zu einem absteigenden zu machen. Die Vorrichtung ist vom Verfasser bereits vor zehn Jahren [4]) beschrieben worden. *B.*

H. Biltz. Ansieder [5]). — Um das Stofsen siedender Flüssigkeiten zu vermeiden, benutzt Verfasser mit Vortheil die Siwoloboff-schen Capillarröhrchen [6]), die auch bei Siedepunktsbestimmungen von sehr geringen Flüssigkeitsmengen gute Dienste leisten. *B.*

J. C. Chorley. Apparat für constantes Niveau bei Destillationen [7]). — Der Apparat bezweckt, in der Destillirflasche ein constantes Niveau zu erhalten, was dadurch erreicht wird, dafs die conische Spitze eines in der Flasche befindlichen Schwimmers die eingeengte Stelle des äufseren Rohres, das oben zu einer Kugel erweitert ist und die zu destillirende Flüssigkeit enthält, so lange verschliefst, wie das Niveau der Flüssigkeit in der Destillirflasche nicht unter eine gewisse Grenze gesunken ist. *Op.*

Carl Mangold. Umschalter für Rückflufs und Destillation [8]). — Der Apparat besteht aus einem geraden Vorstofs, der auf einen Destillationskolben aufgesetzt werden kann. Der Vorstofs

---

[1]) Ber. 28, 2388. — [2]) Ber. 28, 2615. — [3]) Vorstehendes Referat. — [4]) Chemikerzeit. 10, 1556. — [5]) Daselbst 19, 304. — [6]) JB. f. 1886, S. 182. — [7]) Analyst 20, 16. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 159.

hat zwei seitliche Ansatzröhren, von denen eine schräg abwärts, die andere zunächst schräg aufwärts und dann in senkrechter Richtung nach oben gebogen ist. Durch einen schräg abgeschnittenen Kork, der den Vorstofs oben verschliefst, kann entweder die eine oder nach Drehung des Korks die andere der seitlichen Ansatzröhren, die beide mit Kühlern versehen sind, verschlossen werden, während die andere Ansatzröhre mit dem Kolben communicirt. Der Apparat wird in Glas und Metall von C. Desaga in Heidelberg in den Handel gebracht und ist gesetzlich geschützt. *B.*

R. Anschütz. Ueber die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium [1]). — Die Publication bietet einen Auszug aus einem Vortrage des Verfassers, in welchem derselbe die Geschichte der Destillation unter vermindertem Druck erörtert. Die bedeutsamste Erfindung in dieser Sache wurde gegen Ende der sechziger Jahre von Dittmar, Kekulé und Wurtz gemacht, welche, um Ueberhitzungen und stofsweises Sieden der Flüssigkeiten zu vermeiden, einen schwachen, andauernden Luftstrom durch dieselben leiteten. Der Vortrag enthält dann noch eine Beschreibung der verschiedenen Luftpumpen, Manometer, Thermometer, Destillationsapparate, Vorlagen, Bäder, Kühlapparate, Vorrichtungen zum Fractioniren u. s. w. *B.*

L. Lederer. Ueber Destillation im luftverdünnten Raume [2]). — Um zu vermeiden, dafs bei Benutzung des Anschütz'schen Destillirkolbens die Capillare durch einen zähflüssigen Destillationsrückstand verstopft wird, hat Verfasser den Anschütz'schen Kolben derart modificirt, dafs die beiderseits capillare Glasröhre durch einen seitwärts zum Steigerohr angebrachten Tubus eingeführt wird. Um bei Vacuumdestillationen ohne Unterbrechung des Vacuums die Vorlage wechseln zu können, bringt Verfasser zwischen Kühler und Vorlage einen Tropftrichter mit cylindrischem Gefäfse an. Die Luftpumpe kann nun entweder an dieses mittelst eines seitlich angeblasenen Stutzens angeschlossen werden oder an die Vorlage. Beim Wechseln der Vorlage ist es nur nothwendig, den Hahn des Trichters zu schliefsen, um die Vorlage von dem Apparate zu trennen. Die Apparate werden von Dr. Bender und Dr. Hobein, München, hergestellt. *B.*

Gustav Christ. Neue Laboratoriumsapparate [3]). — Vacuumapparate. 1. An dem bereits früher [4]) beschriebenen Vacuumapparate ist die Aenderung getroffen worden, dafs für Kühlung

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 34. — [2]) Chemikerzeit. 19, 750. — [3]) Daselbst, S. 235. — [4]) JB. f. 1894, S. 331.

und Vacuumpumpe dieselbe Wasserleitung benutzt wird, wodurch der Wasserverbrauch auf die Hälfte reducirt werden soll. Das Kühlwasser tritt von unten in den Kühler ein, verläfst denselben oben und wird von hier sofort durch die Wasserstrahlpumpe geleitet. 2. Während bei der oben beschriebenen Anordnung die Luftpumpe die condensirten Dämpfe direct mit absaugt, werden bei einer zweiten Construction die condensirten Dämpfe in einem Reservoir aufgefangen und gelangen nicht in die Pumpe, was besonders bei Arbeiten mit Alkohol, oder wenn die Menge der übergehenden Flüssigkeit bestimmt werden soll, von Nutzen ist. 3. Ein neuer Vacuumapparat nach Prof. Herzberg ist so construirt, dafs sowohl im Vacuum destillirt werden kann als auch bei Temperaturen, die über dem eigentlichen Siedepunkte der Flüssigkeit liegen. Im Wesentlichen unterscheidet er sich nicht besonders von den vorigen; auch er ist mit der directen Wasserstrahlluftpumpe für wässerige und alkoholische Destillationen versehen. Die Apparate sind von Gustav Christ, Berlin, zu beziehen. *B.*

H. Biltz. Apparat zur Vacuumfractionirung [1]). — Der Apparat ist ähnlich dem von Wislicenus [2]) und für gröfsere Flüssigkeitsmengen construirt. Unter einer oben tubulirten Exsiccatorglocke stehen eine Reihe von Bechergläsern; in den oberen Tubus ist eine Röhre mittelst eines Stopfens eingesetzt, die zwei seitliche Tuben hat für den Anschlufs an die Saugpumpe und einen weiteren für den Kühler. In den oberen Verschlufs dieser Glasröhre ist ein Stab, dem unten ein Abflufsrohr angeschmolzen ist, in welches die tubulirte Röhre hineinragt, drehbar angebracht, so dafs das aus dem Kühler abfliefsende Destillat bald in das eine, bald in das andere der Bechergläser geleitet werden kann. Der Apparat ist von Kähler u. Martini, Berlin, zu beziehen. *B.*

P. Monnet. Laboratoriumsapparat für fractionirte Destillation [3]). — Um bei Destillationen im Laboratorium denselben günstigen Erfolg zu haben, wie er mit den grofsen Colonnen der Technik erzielt wird, giebt Verfasser einen Apparat zur Benutzung an, der aus einer 35 bis 40 cm langen und 28 bis 35 mm weiten Glasröhre besteht, die unten verjüngt ist, so dafs sie auf einen Siedekolben aufgesetzt werden kann. Am oberen Ende der Röhre ist ein seitwärts geneigter Stutzen zum Abflufs des Destillates in den Kühler angebracht. Ein Kork mit Thermometer verschliefst das obere Ende der Röhre. Zum Gebrauch wird die Röhre mit Schrot,

[1]) Chemikerzeit. 19, 304. — [2]) JB. f. 1890, S. 2607. — [3]) Bull. soc. chim. 13, 108—114.

Glaskugeln oder runden Kieseln gefüllt. Die mit dem Apparate ausgeführten Fractionirungen von Alkohol, von Mischungen von Benzol und Toluol, Methylalkohol und Aceton, Anilin und Orthotoluidin zeigen sehr befriedigende Resultate. *B.*

G. Berlemont. Ein neuer Destilliraufsatz für fractionirte Destillation, modificirt von M. Lebel[1]). — Derselbe ist ein der Schloesing'schen Destillirschlange nachgebildeter Apparat, der vor diesem den Vorzug geringerer Höhe und gröſserer Kühloberfläche hat. Das Princip ist dasselbe wie bei den Kugelcolonnen. Die Neigung, die den einzelnen Windungen gegeben ist, läſst die condensirte Flüssigkeit zurückflieſsen, nur die Dämpfe sind stets mit Flüssigkeit in Berührung. Die mit demselben erzielten Resultate erweisen die Ueberlegenheit dieses Dephlegmators über viele andere, auſserdem ist derselbe weniger zerbrechlich und umfangreich und billiger, insofern als die Platindrahtnetze, die in Kugelcolonnen eingesetzt werden, erspart werden können. *B.*

Lewis William Hoffmann und Robert W. Hochstetter. Eine neue Form des Wasserofens und Destillation[2]). — Der Apparat besteht aus einem doppelwandigen Trockenkasten, unter welchem verschiedene Metallröhren in schräger Richtung liegen. Die Röhren communiciren nach oben zu mit dem Raume zwischen den beiden Wandungen des Kastens, nach unten zu mit einem gleichzeitig als Kühlgefäſs dienenden Reservoir. Die Röhren sind mit Wasser gefüllt, das durch einen untergestellten Brenner zum Kochen gebracht wird. Die Dämpfe erfüllen den Raum zwischen den Wandungen des Kastens, diesen constant auf eine Temperatur von 98 bis 100° erhitzend, entweichen in eine Kühlschlange in dem Wasserreservoir und werden als destillirtes Wasser wiedererhalten. In dem Maſse, wie das Wasser in den Röhren verkocht, tritt neues und vorgewärmtes aus dem Reservoir in dieselben ein. Ein Ofen von mittlerer Gröſse liefert mit einem Bunsenbrenner, der pro Stunde 3 Cubikfuſs Gas verbraucht, in fünf Minuten Dampf und in 24 Stunden ca. 60 Liter destillirtes Wasser. Als Vortheile des Apparates werden angeführt, daſs derselbe dem Trockenschranke constant eine Temperatur von 100° ertheilt, mit geringem Aufwand von Brennmaterial viel destillirtes Wasser liefert, stets heiſses Wasser zu entnehmen gestattet, wenig Platz einnimmt und leicht zu handhaben ist. *B.*

Charles E. Wait. Ein zweckmäſsiger Destillirapparat für

---

[1]) Bull. soc. chim. 13, 674—675. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 122—124.

Laboratoriumszwecke [1]). — Derselbe besteht aus einem Dampfkessel, der entweder von der Centralheizung gespeist oder durch Gas geheizt werden kann. Der Dampf gelangt durch ein System von Röhren durch einen grofsen Trockenschrank und dann in einen Schlangenkühler, wo er verdichtet wird, um destillirtes Wasser zu liefern. Der ganze Apparat ist aus verzinntem Kupfer hergestellt und an den passenden Stellen mit Ventilen, Wasserstandsgläsern und automatischer Regulirung des Speisewasserzuflusses versehen. Der Apparat liefert bei Gasheizung circa 1000 Liter, bei Dampfheizung ca. 5000 Liter pro Tag. *B.*

L. L. de Koninck. Ueber einen neuen Extractionsapparat [2]). — Derselbe besteht aus einem Siedekölbchen mit einer ringförmigen Rinne am Halse zur Aufnahme von Quecksilber. In das Quecksilber wird eine weite, unten verjüngte Röhre eingesetzt und in diese von oben durch einen Kork gehalten bis zur halben Höhe der ersteren eine zweite, unten geschlossene Röhre, in welcher kaltes Wasser circulirt. Der innere Kühler endigt unten in einen Haken, an welchem der eigentliche Extractionsapparat, ein mit Heber versehenes Reagensglas, angehängt wird, in welches die zu extrahirende Substanz gebracht wird. Nach Beendigung der Extraction wird das Reagensglas mit Heber entfernt und ein solches ohne Heber angehängt. In diesem wird dann durch weiteres Erwärmen des Kolbens das Lösungsmittel gesammelt. *B.*

M. Hagen. Neuerung an Extractionsapparaten [3]). — Der vom Verfasser angegebene Apparat ist ähnlich dem von de Koninck [4]) beschriebenen. Die Verbindung zwischen dem Siedekölbchen und dem Aufsatze geschieht ebenfalls durch Quecksilber. Ebenso befindet sich der Kühler im Innern des Aufsatzes und hängt an dem Gummistopfen, der den Aufsatz verschliefst. Zum Entweichen der Luft ist oben an dem Aufsatze ein Röhrchen angesetzt, das durch ein Chlorcalciumrohr geschützt werden kann. Der Abstand zwischen Kühler und Aufsatz ist geringer wie bei dem Koninck-schen Apparate. Für geringe Substanzmengen wird ein längerer Kühler empfohlen. Eine Modification dieses Apparates kann zugleich als Kühler dienen und ein seitlich unterhalb des Kühlers angebrachter Stutzen dient zur Verbindung des Apparates mit der Vorlage. Die Apparate werden von F. Mollenkopf in Stuttgart angefertigt. *B.*

Gustav Christ. Extractionsapparat [5]). — Der Apparat

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 917—919. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1657. — [3]) Daselbst, S. 2004. — [4]) Vorstehendes Referat. — [5]) Chemikerzeit. 19, 236.

besteht aus einem auf einem Dreifufs stehenden Kessel, der in seinem unteren Theile die Extractionsflüssigkeit enthält. Darüber befinden sich zwei Siebböden, zwischen welchen sich die zu extrahirende Substanz befindet. Darüber ist ein Kühlgefäfs angebracht. Die Dämpfe dringen entweder von unten in das Extractionsgut, oder aber sie werden an dem Kühlgefäfse condensirt und fliefsen von oben durch die Substanz. In dem Extractionsraume liegt eine Dampfschlange, mittelst welcher man nach beendeter Extraction die Substanz trocknen kann. Der Apparat ist von Gustav Christ, Berlin, zu beziehen. *B.*

Richard Pribram. Ueber einen einfachen Extractionsapparat[1]). — Derselbe besteht aus einem conisch zulaufenden Gefäfse, an welches ein engeres Rohr angesetzt ist, mit welchem man das Gefäfs auf einen Kochkolben aufsetzen kann. Oberhalb der Ansatzstelle ist eine gläserne Siebplatte eingesetzt, in deren Mitte eine oben umgebogene Glasröhre eingeschmolzen ist. Auf das Gefäfs ist eine Kappe eingeschliffen mit einem Stutzen für den Rückflufskühler. Bei Extractionen legt man auf die Siebplatte ein passendes rundes Filter und auf dieses die zu extrahirende Substanz, welche man noch mit einigen durchbohrten Glasplatten beschweren kann. Der Apparat ist in zwei Gröfsen von W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien zu beziehen. *B.*

J. J. L. van Rijn. Ueber einen neuen Extractionsapparat[2]). — Derselbe ist nach dem Princip von Smetham und v. Ledden-Hulsebosch construirt und besteht aus einem weiteren Glasrohr mit einem engeren Ansatzrohr, mit Hülfe dessen der Apparat auf einen Siedekolben aufgesetzt werden kann. In das weitere Rohr ist ein etwas engeres eingesetzt, welches drei Einschnürungen hat und unten geschlossen ist. In der obersten Einschnürung befinden sich vier Oeffnungen, in der untersten eine Marke, welche eine bestimmte Anzahl von Cubikcentimetern abtrennt. Das eingeschnürte Rohr wird durch drei Stäbchen getragen und enthält im Inneren eine bis auf den Boden reichende Trichterröhre. Auf das Ganze ist ein Rückflufskühler aufgesetzt. Die sich hier condensirende Extractionsflüssigkeit tropft in die Trichterröhre, extrahirt die in der untersten Kugel befindliche Substanz und steigt in dem eingeschnürten Rohre so hoch, bis sie durch die Oeffnungen in der obersten Einschnürung ausfliefst. Die Vortheile des Apparates bestehen darin, dafs bei einer Temperatur extrahirt wird, welche dem Siedepunkte der extrahirenden Flüssigkeit nahe liegt.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 167—169. — [2]) Ber. 28, 2387.

Der Apparat ist leicht zu reinigen und durch die Ausmessung der untersten Kugel wird eine Wägung gespart. *B.*

Wägen und Messen.

Joshua Phillips. Eine neue Form der chemischen Wage[1]). — In einem Standcylinder, auf dessen Rande ein Metallring mit zwei einander gegenüber stehenden senkrechten Stäben paſst, ist ein Schwimmer mit einem aufgesetzten Metallstab gesenkt. Der Metallstab trägt oben einen Querstab, der an beiden Enden so durchbohrt ist, daſs die Stäbe des Metallringes diesem als Führung dienen können. Der Querstab trägt auſserdem noch nach unten einen rechtwinklig umgebogenen Zeiger, mit dem ein auf einem Stabe des Metallringes befindlicher Schieber mit Klemmschraube auf dieselbe Höhe eingestellt werden kann; oben trägt er ein kleines Schälchen zur Aufnahme von Gewichten oder Substanz. Füllt man den Cylinder mit Wasser und legt ein Gewicht auf das Schälchen, so sinkt der Schwimmer bis zu einer gewissen Tiefe ein und man stellt den Schieber mit dem Zeiger des Schwimmers auf dieselbe Höhe ein. Ersetzt man nun das Gewichtstück durch Substanz, bis der Zeiger mit dem Schieber wieder übereinstimmt, so entspricht die Menge Substanz dem vorher aufgelegten Gewicht. Bei richtiger Abmessung des Schwimmers kann die Empfindlichkeit der Wage ziemlich groſs sein. *B.*

B. W. Gerland. Kuhlmann's Wagen mit Spiegelablesung[2]). — Da die Kuhlmann'sche Wage mit Fernrohrablesung einige Uebelstände für den Beobachter zeigte, veränderte sie Kuhlmann, indem er an dem Fuſse der Wage einen cylindrischen Hohlspiegel anbrachte, der durch eine Stellschraube in die für den Beobachter günstigste Stellung gebracht werden kann. Vor dem Spiegel ist die Scala etwas gegen die Säule geneigt angebracht. Zwischen dieser und dem Spiegel schwingt dicht vor der Scala der Zeiger, dessen Ende ein Rechteck bildet mit einer feinen Spitze in der Mitte. Der Hauptvortheil dieser Einrichtung ist der Umstand, daſs die Ablesung nicht durch die Beleuchtung der Scala beeinfluſst wird. Die Spiegelablesung kann auch an technischen Wagen angebracht werden, wodurch die Genauigkeit derselben wesentlich erhöht wird. Eine weitere Verbesserung hat Kuhlmann noch kürzlich dadurch angebracht, daſs der Zeiger in der Ebene der Scala schwingt, wodurch jeder Fehler durch die Parallaxe vermieden wird. *B.*

---

[1]) Chem. News 72, 16. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 551—552.

G. Guglielmo. Ueber einige Aenderungen am Aräometer von Fahrenheit und eine neue Wagenform[1]. — Verfasser beschreibt Aenderungen, die er an den Aräometern von Fahrenheit und Tralles vorgenommen. Durch die neue Form ist dadurch, dafs der Schwerpunkt mehr nach unten verlegt ist, eine gröfsere Stabilität erzielt. Da der Wagenteller mit der Kugel durch einen Platindraht anstatt einer Glasröhre verbunden ist, sind Ablesefehler, welche an den früheren Aräometern durch die Capillarität der Flüssigkeit gegen Glas hervorgerufen wurden, vermieden. Es ist möglich, das Aräometer für Flüssigkeiten von ganz verschiedenem Gewicht zu benutzen, indem die Ballastkugel, welche sich unten an der Kugel befindet, ausgewechselt und entsprechend der Schwere der Flüssigkeit von verschiedenem Gewicht genommen werden kann. Das abgeänderte Tralles'sche Aräometer ist bequem in eine Wage zu verwandeln, wenn man an Stelle des zweimal gebogenen Platindrahtes zur Verbindung von Teller und Kugel ein Drahtrechteck von Stahl einführt. *Op.*

L. N. Vandevyver. Ein neues Aräometer[2]. — Dasselbe ist aus Glas und besteht aus einem cylindrischen Schwimmer mit aufgesetzter Spindel, die eine Scala enthält. Der Schwimmer ist durch eine horizontale Scheidewand in zwei Theile getheilt und hat am Boden eine Oeffnung, die durch einen eingeriebenen Stöpsel verschlossen werden kann. Die Eintheilung der Scala entspricht der Verwendung, welche das Aräometer haben soll. Die zu untersuchende Flüssigkeit dient als Beschwerung des Apparates. Man füllt dieselbe in den unteren Theil des Schwimmers, setzt, ohne eine Luftblase einzuschliefsen, den Stöpsel gut ein, trocknet sorgfältig ab und senkt den Apparat in destillirtes Wasser von einer bestimmten Temperatur. Der Stand an der Scala giebt die Dichte des zu untersuchenden Körpers. Geaicht wird das Instrument durch die Angaben der pyknometrischen Messung. Wenn man als Grenzen der Scala zwei nahe zusammen liegende Dichten wählt, so kann die Empfindlichkeit des Instrumentes sehr hoch sein. Um den Extractgehalt belgischer Biere zu messen, wurden Scalen construirt, welche von 1,00 bis 1,06 reichten und noch die vierte Decimale zu schätzen gestatteten. Vortheile des Instrumentes sind Vermeidung aller Arten von Ballast, wie Schrotkörner, Quecksilber u. s. w., wodurch das Aräometer weniger zerbrechlich wird. Vermeidung der Capillaritätscorrection,

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 77—83. — [2]) Arch. ph. nat. 34, 409—412.

weil man stets in destillirtem Wasser mifst, was immer unter denselben Bedingungen zu erhalten ist. Das Volumen der zu bestimmenden Flüssigkeit braucht nicht gemessen zu werden, wie bei anderen ähnlichen Instrumenten, es ist constant. Es bedarf nur einer geringen Menge Flüssigkeit zur Untersuchung und ist besonders zur Untersuchung zäher Flüssigkeiten geeignet. Der Temperaturausgleich zwischen der Untersuchungsflüssigkeit und dem destillirten Wasser erfolgt während der Versuchsdauer. Die Resultate werden von der Temperatur nicht beeinflufst, denn die Ausdehnung der Flüssigkeit, des Apparates, des Wassers heben sich gegenseitig auf. Endlich läfst sich der Apparat sehr leicht reinigen. Die Apparate werden auch für Flüssigkeiten construirt, die leichter sind als Wasser, und wenn man die Scala so einrichtet, dafs 1,00 in der Mitte derselben liegt, so kann man mit demselben Instrument leichte und schwere Flüssigkeiten wägen, allerdings kann man bei diesen Instrumenten nur die dritte Decimale schätzen. Angefertigt werden die Aräometer bei H. Geifsler, Nachfolger F. Müller in Bonn a. Rh. *B.*

M. Galaine. Neue Compensationsdensimeter[1]. — Um die Correcturen, die bei 15° geaichte Densimeter für andere Ablesungstemperaturen verlangen, zu vermeiden, hat Verfasser ein Densimeter construirt, bei welchem der Temperatureinflufs compensirt ist und das auch in anderer Beziehung praktische Vortheile bieten soll. Dasselbe besteht aus einem Schwimmer von der Form der gewöhnlichen Densimeter und hat an seinem unteren Ende einen Ring, an welchem der Compensator aufgehängt wird. Letzterer besteht aus einer aus Kupfer getriebenen Kugel, die mit Chloroform, das einen grofsen Ausdehnungscoëfficienten hat, gefüllt ist. Bringt man ein derartiges Densimeter aus einer Flüssigkeit von der Temperatur t_0 in eine solche von der Temperatur t, so wird das Sinken des Schwimmers durch den bei höherer Temperatur erhöhten Auftrieb des Compensators aufgehoben. Ist V das Volumen des Schwimmers, v das des Chloroformkörpers, α der Ausdehnungscoëfficient der zu wägenden Flüssigkeit, β der des Chloroforms, so besteht für den in Betracht kommenden Fall die Beziehung $\frac{V}{v} = \frac{\beta}{\alpha}$. Die Gröfse $\frac{V}{v}$ ist von α abhängig, man mufs daher für jede Flüssigkeit ein besonderes Densimeter haben. Damit der Apparat schwimmt, mufs $\frac{V}{v} = \frac{\beta}{\alpha} = > 1$ oder $\beta > \alpha$ sein. Die

[1] J. Pharm. Chim. [6] 1, 499—503.

vom Staatslaboratorium geprüften Instrumente haben richtige Angaben gemacht. *B.*

A. Lupp. Beleuchtungsapparate [1]). — Um bei maſsanalytischen Bestimmungen Farbenveränderungen der Indicatoren genau erkennen zu können, kann der vom Verfasser angegebene Apparat vortheilhaft Verwendung finden. Derselbe besteht aus einem Dreifuſs, unter welchem sich ein Hohlspiegel in bestimmter Stellung befindet. Dadurch wird die Flüssigkeit in einem auf dem Dreifuſs stehenden Becherglase, wenn man von oben in den Apparat hineinsieht, sehr stark beleuchtet, und man kann die geringste Farbenveränderung in der Flüssigkeit sofort wahrnehmen. Auch das Entstehen sehr feiner und gefärbter Niederschläge in der zu untersuchenden Flüssigkeit kann so sehr gut erkannt werden. Der Apparat ist von Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

A. Stutzer. Revolverpipette zum Abmessen bestimmter Mengen von Flüssigkeiten [2]). — Um bestimmte Mengen von Flüssigkeiten schnell und genau abmessen zu können, construirte Verfasser eine Pipette, welche unten mit einem Glashahn verschlossen ist, der zwei parallele schräge Bohrungen besitzt. An den Hahn sind nach unten zwei Röhren angesetzt, welche durch eine entsprechende Drehung des Hahnes abwechselnd mit der Pipette, die oben einen Ueberlauf besitzt, in Verbindung gebracht werden können. Die eine Röhre ist mit der Vorrathsflasche der abzumessenden Flüssigkeit verbunden, die zweite Röhre dient zum Entleeren der Pipette. Der Apparat wird von Carl Gerhardt in Bonn geliefert. *B.*

Oscar Bock. Neue Ventilpipette [3]). — Dieselbe besteht aus einem Pipettenkörper, der oben und unten verjüngt ist. An das obere Ende ist durch drei Stäbchen eine Röhre angeschmolzen, so daſs zwischen dieser und dem Pipettenkörper ein freier Raum bleibt. Die Röhre ist oben zu einer Kugel erweitert, deren Boden abgesprengt ist und die als Handgriff dient. Durch diese Röhre ragt ein oben ebenfalls mit Handgriff versehener Stab, dessen unteres Ende so geschliffen ist, daſs er als Ventilkegel die obere Oeffnung des Pipettenkörpers verschlieſsen kann. Die Handhabung der Pipette geschieht, indem man den Ventilstab hebt, die Flüssigkeit von unten in die Pipette bis zu der gewünschten Marke eintreten läſst und das Ventil schlieſst. Man kann die mit Flüssig-

---

[1]) Chem. Ind. 18, 18; Amer. Chem. Soc. J. 17, 496. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 309. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 432—433.

keit gefüllte Pipette schräg legen, ohne dafs ein Ausfliefsen zu befürchten wäre. Das Entleeren der Pipette geschieht wieder durch Heben des Ventilstabes. *B.*

F. F. Skinner. Einrichtung zum Abmessen von Flüssigkeiten[1]). — Wenn es sich darum handelt, flüchtige und rauchende Flüssigkeiten, wie starkes Ammoniak oder Salzsäure, mehrere Male nach einander ohne Anwendung von Pipetten abzumessen, benutzt Verfasser eine graduirte, unten verengte Röhre, auf deren oberes Ende ein Y-förmiges Rohr aufgesetzt ist. An den einen Ast dieses Rohres ist eine Saugpumpe angeschlossen, der andere durch einen Glasstöpsel verschlossen. Das Gefäfs mit der abzumessenden Flüssigkeit wird unter die Röhre gestellt, so dafs diese eintaucht, die Flüssigkeit durch die Saugpumpe hochgezogen und durch vorsichtiges Lüften des Glasstöpsels die Einstellung auf eine bestimmte Marke resp. das Ablassen eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit bewirkt. *B.*

J. C. Boot. Eine Pipette für Handels- und Fabrikslaboratorien[2]). — Wenn häufig dasselbe Quantum Flüssigkeit abgemessen oder vor Luftzutritt geschützt werden soll, empfiehlt Verfasser eine Pipette von besonderer Form. An einem Glashahn mit vier parallelen Bohrungen sind nach unten zwei Röhren angesetzt, die später vereinigt nach demselben Vorrathsgefäfse führen, und eine dritte, die als Ablauf dient. Nach oben sind an diesen Glashahn zwei Pipetten von demselben Inhalt angesetzt und dazwischen eine Röhre, welche oben kugelförmig erweitert und mit einem Glashahn verschlossen ist. In dieser Kugel endigen die oben umgebogenen Pipetten. Durch geeignete Stellung des Hahnes füllt sich die eine Pipette vom Vorrathsgefäfs aus und fliefst in das mittlere Gefäfs über. Durch weitere Drehung des Hahnes füllt sich die zweite Pipette von der mittleren Röhre aus, während die erstere durch den Abflufs entleert wird, so dafs abwechselnd die eine Pipette gefüllt wird, während die andere ausfliefst. Der Apparat wird in allen Gröfsen von Christ, Kob u. Co. in Stützerbach angefertigt. *B.*

F. Oettel. Eine abgeänderte Bürette[3]). — Verfasser erweitert die obere Oeffnung einer Mohr'schen Bürette zu einem Trichter von ca. 30 mm Durchmesser und hängt dieselbe an dieser Erweiterung auf. Verschlossen wird eine solche Bürette durch ein zu einer Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen. Als besondere

---

[1]) Chem. News 71, 217—218. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1683. — [3]) Daselbst, S. 1384.

Vortheile werden für diese Abänderung angeführt, dafs man zum Füllen keines Trichters bedarf, die Bürette stets von selbst senkrecht hängt, frei beweglich ist und die Theilung in ihrer ganzen Länge frei liegt. *B.*

Neumann Wender. Ein einfaches Viscosimeter[1]). — Das vom Verfasser construirte Fluidometer besteht aus einer U-förmig gebogenen Capillarröhre, von der der eine Schenkel oben zu einem Gefäfs zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit erweitert ist; der andere Schenkel trägt ein 5 mm weites graduirtes Rohr, welches durch einen Kautschukschlauch mit einem Chlorcalciumrohr mit Dreiweghahn und Gummigebläse verbunden ist. Um eine constante Temperatur zu erzielen, ist das V-Rohr in ein Wasserbad mit genauem Thermometer eingesenkt. Ist die Substanz in den Behälter eingefüllt, so wird auf diesem ein eingeschliffenes, beiderseits offenes Verschlufsstück, das mit Watte gefüllt ist, aufgesetzt und ebenfalls ein genaues Thermometer eingeführt. Ist die Temperatur constant, so wird die Zeit beobachtet, innerhalb der ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit die Capillare passirt. Nach Drehung des Dreiweghahnes kann man mit Hülfe des Gummigebläses die Flüssigkeit durch die Capillare zurückdrücken und den Versuch beliebig oft wiederholen. Das Entleeren und die Reinigung des Apparates erfolgt in derselben Weise. Zähflüssige oder feste Fette löst Verfasser in einer bestimmten Menge Chloroform oder Benzol und verfährt in derselben Weise wie oben. *B.*

J. Normann Collie. Eine neue Form des Barometers[2]). — Zwei einseitig geschlossene cylindrische Glasröhren von derselben inneren Weite sind durch eine genügend lange Röhre, wie sie als Fallröhre bei einer Sprengel'schen Luftpumpe dienen, verbunden. Oben ist die Röhre wie eine Thermometerkugel erweitert und in diese ist das obere cylindrische Gefäfs mit einer Spitze hineingesetzt. Es soll hierdurch vermieden werden, dafs Luft, die zufällig in das Barometer hineingelangt, in die Barometerleere eindringen kann. Die Verbindung des oberen Quecksilbergefäfses mit dem unteren ist neu und dadurch bewerkstelligt, dafs an die Verbindungsröhre im unteren Gefäfs eine Capillare angeschmolzen ist, die an der Wand entlang verlaufend bis auf den Boden des Gefäfses reicht und hier kurz umgebogen ist. Die Capillare ist sehr eng, und dadurch ein Eindringen von Luft in dieselbe sehr erschwert. Am oberen Ende des unteren Gefäfses ist seitlich noch

[1]) Chemikerzeit. 19, 856. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 128—132.

ein Tubus mit Glashahn angesetzt zum Füllen des Barometers. An diesem Instrument hat C. E. Müller noch eine Verbesserung angebracht, indem er die Röhre in zwei Theile theilte und diese durch einen Schliff mit Quecksilberdichtung verband. Die Graduirung ist entweder auf der Aufsenseite des oberen und unteren Gefäfses angebracht oder auf einer hinter denselben befindlichen Spiegelscala aus dickem Glase. Der Barometerstand ergiebt sich durch Addition des oberen und unteren Meniscus, wobei der Nullpunkt in der Mitte des Instrumentes liegt. Als besondere Vortheile werden hervorgehoben, dafs das Instrument von jedem Glasbläser gemacht werden kann, ohne Gefahr aus einander genommen und in einem Kasten aufbewahrt werden kann, sehr leicht zu füllen ist, leicht und stark gebaut ist und sehr genaue Angaben macht. Die einzelnen Instrumente schwanken höchstens zwischen $^1/_{10}$ mm. Die Füllung der Barometer geschieht unter Auskochen und Evacuiren mittelst einer Saugpumpe. *B.*

K. R. Koch. Ueber ein Normalbarometer für das Laboratorium [1]). — Die Angaben der Normalbarometer, die selten unter einander übereinstimmen, lassen sich in keiner Weise controliren. Verfasser hat daher ein Barometer construirt, das diesen Uebelstand beseitigt. Bei dem Apparate des Verfassers erlaubt eine eingeschaltete Geifsler'sche Röhre, das Vacuum stets zu prüfen, und ist es leicht möglich, falls irgend eine Beschädigung eingetreten, durch Anschlufs an eine Quecksilberluftpumpe das Vacuum wieder herzustellen. Die vom Verfasser modificirte Marek'sche Ablesung gestattet sowohl am oberen wie am unteren Meniscus die gleiche Einstellungsgenauigkeit von 0,01 mm und erfordert oben wie unten nur je eine Einstellung und Ablesung. Durch Entnahme von Quecksilber aus dem offenen Schenkel läfst sich eine specifische Gewichtsbestimmung des im Barometer befindlichen Quecksilbers vornehmen. Das in das Quecksilber des Barometers eintauchende Thermometer erlaubt eine einwurfsfreie Bestimmung der mittleren Temperatur der Quecksilbersäule. *Op.*

John Shield. Eine mechanische Vorrichtung zur Ausführung der Temperaturcorrecturen an Barometern [2]). — Die Form des Barometers ist die von Collie angegebene; die Barometerröhre kann in verticaler Richtung bewegt und so der untere Meniscus auf den Nullpunkt der Scala eingestellt werden. Verbunden mit der Barometerröhre ist ein Thermometer mit horizontalem Faden, der vor einer Scala sich bewegt, die an der verticalen Barometer-

---

[1]) Ann. Phys. 55, 391—397; 56, 175. — [2]) Chem. News 72, 304.

scala befestigt ist. Die Theilungen der Thermometerscala sind mit Ausnahme der einen, die durch den 0° C.-Punkt der Thermometerscala geht, gegen die verticale geneigt und so bemessen, dafs die Ablesung des entgegengesetzten Endes des Quecksilberfadens direct die Correction angiebt, die an dem abgelesenen Barometerstande Bt angebracht werden mufs, um die reducirte Höhe B_0 zu ergeben. Das heifst, die Ablesung des Barometers giebt den Werth von $B_t(\beta - \gamma)t$, wo β und γ die Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers und des Scalenmaterials bedeuten. *B.*

O. Bleier. Ueber Gasbüretten mit automatischer Abmessung für leicht und schwer lösliche Gase[1]. — Um den Orsat'schen Apparat und die Bunte'sche Gasbürette für leicht lösliche Gase bei Wasser als Absperrflüssigkeit wie die Gasbüretten mit automatischer Gasabmessung, z. B. die Winkler'sche, gebrauchen zu können, hat Verfasser dieselben nach dem Princip der letzteren abgeändert und eine neue Bürette construirt, welche das Arbeiten mit Absorptionspipetten nach der Hempel'schen Vorschrift gestattet. Letztere besteht aus einer Mefsröhre, die oben und unten durch einen Hahn verschlossen ist und zwischen diesen genau 100 ccm fafst, die von unten nach oben zu einem Fünftel abgelesen werden können. Der obere Hahn ist zweckmäfsig ein Quetschhahn, der einen auf die capillare Endigung des Mefsrohres aufgezogenen Kautschukschlauch verschliefst. Der untere Hahn ist ein Dreiweghahn, durch welchen die Mefsröhre entweder mit dem Niveaugefäfs oder mit einer Ablaufspitze verbunden werden kann, die derartig capillar ausgezogen ist, dafs mit Hülfe derselben die Entleerung der Mefsröhre erst in zwei oder drei Minuten erfolgen kann, wodurch ein nachträgliches Zusammenlaufen von Wasser in der Mefsröhre vermieden wird. Hat das von oben eintretende Gas das Wasser vollständig aus der Röhre verdrängt, so läfst man bei leichtlöslichen Gasen den Gasstrom noch so lange hindurchstreichen, bis das den Gefäfswänden anhaftende Wasser gesättigt ist, was in wenigen Secunden erreicht ist. Die Modification der Bunte'schen Bürette mit automatischer Ablesung für leicht und schwer lösliche Gase besteht wie diese aus einer Mefsröhre mit einem Becheraufsatz. Die Mefsröhre ist oben durch einen Zweiweghahn, unten durch einen einfachen Glashahn geschlossen, dessen Ablaufspitze derartig capillar ist, dafs die Entleerung durch denselben erst in zwei bis drei Minuten erreicht ist. Die Röhre fafst etwas mehr als 100 ccm zwischen den Hähnen. Ist die Röhre

[1] Ber. 28, 2423—2427.

mit dem Gase gefüllt, so verbindet man durch geeignete Drehung des Hahnes den Becheraufsatz, in welchem Wasser bis zur Marke steht, mit der Röhre. Durch den Druck des Wassers in dem Aufsatze wird das Gas etwas zusammengedrückt, es tritt Wasser in die Röhre, diese bis zum Nullpunkt füllend. Ueber dem Nullpunkt befinden sich demnach genau 100 ccm Gas unter einem Druck gleich dem Atmosphärendruck und dem des Wassers in dem Gefäfs. Der Nullpunkt der Röhre und die Marke in dem Becheraufsatze können auf einfache Weise für jede Röhre bestimmt werden und gelten für jede Messung, die mit der Röhre ausgeführt wird. Für Absorptionen füllt man den Becheraufsatz nach einander mit den verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten und läfst sie in die Röhre eintreten, an welcher man, nachdem man mit etwas Wasser nachgespült hat, sofort ablesen kann. Die beiden Gasbüretten werden bei Desaga in Heidelberg angefertigt. *B.*

G. Bodländer. Das Gasgravimeter, ein bequemer Apparat für chemische Analyse auf gasometrischem Wege[1]. — Der Apparat beruht auf demselben Princip wie das Gasbaroskop des Verfassers[2]. Es wird auch hier an Stelle der Volumenbestimmung eines Gases bei constantem Druck durch wenige Ablesungen der Druck eines Gases bei constantem Volumen gemessen. Der Apparat besteht aus einer $^1/_2$ kg-Flasche, in deren Hals ein hohler Stöpsel gut eingeschliffen ist. Das Innere der Flasche steht durch ein eingeschmolzenes Rohr mit einem Glashahn mit dem weiteren Schenkel eines U-förmigen Rohres in Verbindung. In den anderen engeren Schenkel des U-Rohres ist eine beiderseits offene, 2 mm weite Glasröhre eingeschliffen, hinter welcher eine empirische oder berechnete Metallscala angebracht werden kann. Im Innern ist an dem Glasstopfen ein 20 bis 50 ccm enthaltender graduirter Becher angeschmolzen. Der Apparat wird durch eine mit Bleifufs versehene Klammer zusammengehalten, so dafs bei Steigerung des Druckes in der Flasche der Stöpsel nicht herausgeschleudert werden kann. Zur Benutzung des Apparates wird das U-Rohr bis zu einer Marke mit Quecksilber gefüllt. In die Flasche bringt man alsdann eine abgewogene Menge Substanz, in den Becher die zur Gasentwickelung dienende Flüssigkeit im Ueberschufs, setzt den gut eingefetteten Stöpsel auf, verschliefst fest mit der Klammer und setzt den Apparat in ein gröfseres Gefäfs mit Wasser von Zimmertemperatur. Wenn die Temperatur im Apparate sich ausgeglichen hat, was nach einigen

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 49—55. — [2] JB. f. 1894, S. 2409.

Minuten der Fall ist, wird der Inhalt der Flasche durch den Glashahn von der äufseren Luft abgesperrt, durch Neigen des Apparates der Inhalt des Bechers in die Flasche entleert und nun zur Beschleunigung der Reaction und zur vollständigen und gleichmäfsigen Entbindung des Gases einige Minuten lang kräftig geschüttelt. Ist die Gasentwickelung beendet, bringt man den Apparat wieder in das Wassergefäfs, setzt die Glasröhre mit Scala auf und öffnet nun vorsichtig den Glashahn, wodurch das Quecksilber in der Röhre in die Höhe getrieben wird und eine dem Gasdruck entsprechende Stellung auf der Scala einnimmt. Aus der Niveaudifferenz des Quecksilbers und der Zimmertemperatur ergiebt sich die Menge des entwickelten Gases auf Grund folgender Ueberlegung. Ist das Volumen der Flasche + dem Volumen der Luft über dem Quecksilber in der U-Röhre — dem Volumen des von dem leeren Becher eingenommenen Raumes = V und sind w ccm Flüssigkeit in dem Apparate, so beträgt der Luftraum $V - w$ ccm und das Volumen der Luft bei t^0 und h mm Druck auf 0^0 und 760 mm reducirt: $\frac{(V - w)\,h\,.\,273}{760\,.\,(273 + t)}$. Sind a ccm Gas von 0^0 und 760 mm Druck entwickelt worden, so befinden sich in der Flasche:

$$\frac{(V - w)\,h\,273}{760\,(273 + t)} + a \text{ ccm Gas.}$$

Dieses steht nun bei Beendigung des Versuches unter dem Drucke der Atmosphäre + der Höhe b der Quecksilbersäule. Wir haben also:

$$\frac{(V - w)\,h\,.\,273}{760\,(273 + t)} + a = \frac{(V - w\,(h + b)\,273}{760\,.\,(273 + t)},$$

mithin

$$a = \frac{(V - w)\,b\,.\,273}{760\,(273 + t)} \text{ ccm.}$$

Der durch die Höhe der Quecksilbersäule angezeigte Druck im Apparat mufs nun mit Rücksicht auf das durch das Steigen des Quecksilbers in dem engeren Schenkel der U-Röhre bedingte Sinken des Quecksilberspiegels in dem weiteren Schenkel corrigirt werden, indem die Druckhöhe b der Quecksilbersäule bei einem Verhältnifs der Durchmesser der Schenkel von 1 : 10 auf 1,01 : b anwächst. Ebenso wächst durch das Zurückgehen des Quecksilbers in dem weiteren Schenkel der U-Röhre der vom Gas erfüllte Raum um b . 0,001 . 3,14 ccm, wenn der Durchmesser der Röhre 2 mm beträgt. Es ist also die Menge des Gases um:

$$0{,}001 \cdot \frac{b\,.\,3{,}14\,(1{,}01\,b + h)\,.\,273}{760\,(273 + t)} \text{ ccm}$$

zu vermehren. Ist endlich der Absorptionscoëfficient der Flüssigkeit für das Gas bei mittlerer Temperatur $= b$, so ist die Menge des gelösten Gases bei dem oben berechneten Drucke:

$$= \frac{w \,.\, b \,.\, 1{,}01\, b}{763} \text{ ccm.}$$

Mithin beträgt die Gesammtmenge des entwickelten Gases:

$$a = \frac{(V - w) \,.\, 1{,}01\, b \,.\, 273}{760\,(273 + t)} + \frac{b \,.\, 0{,}00343\,(1{,}01\, b + h) \,.\, 273}{760\,(273 + t)} + \frac{w \,.\, b \,.\, 0{,}01\, b}{760} \text{ ccm.}$$

Der wechselnde Barometerstand h hat für die Bestimmung wenig Bedeutung; man kann ihn ohne besonders grofse Fehler $= 750$ mm einsetzen. Das zweite Correctionsglied obiger Gleichung hat einen etwas gröfseren Einflufs. Die auf Grund obiger Formel ausgeführten Berechnungen stimmen sehr gut mit den beobachteten Werthen überein. So bei der Bestimmung der Carbonate der Alkalien aus dem Drucke der Kohlensäure, beim Wasserstoffsuperoxyd, Permanganat, Braunstein, Chlorkalk aus dem Drucke des Sauerstoffs, beim Zink im Zinkstaub aus dem Drucke des Wasserstoffs, bei Ammonsalzen aus dem Drucke des durch Hypobromit entwickelten Stickstoffs. Kleinere Abweichungen fanden sich bei der Bestimmung von $CaCO_3$, gröfsere bei der Bestimmung der Essigsäure und des Harnstoffs, wahrscheinlich auf Grund unvollständiger oder anormaler Zersetzung. Das Verhältnifs zwischen den beobachteten und berechneten Werthen war für dieselbe Substanz auch in diesen Fällen constant. Für bestimmte Substanzen werden nun bestimmte, ohne Weiteres nur für diese Substanz gültige Scalen beigegeben, aus denen unter Berücksichtigung der Correctionen direct die Menge der angewandten Substanz abgelesen werden kann. Eine beigegebene Tabelle gestattet eine Correction der bei 18^0 gemachten Ablesungen für jede andere Temperatur. Als Vortheile seines Apparates führt Verfasser an, dafs der Barometerstand nicht abgelesen zu werden braucht, keine wässerigen Sperrflüssigkeiten angewandt sind und bei der Gröfse der Gasmenge kleine, durch Verschiedenheit der Temperatur und der Concentration der Lösungen bedingte Abweichungen in der Absorption keine Rolle spielen. Ein weiterer Vortheil ist die Kürze der Zeit, in der eine Bestimmung ausgeführt werden kann, die schnelle Bereitschaft des Apparates und das Fehlen der Correction für die Tension des Wasserdampfes im Apparate. Von dem Gasbaroskope unterscheidet sich der Apparat durch einfachere Con-

struction, bequemere Hantirung und die Anwendung einer geringen Menge Quecksilber. Was die Verwendung anbetrifft, so kann der Apparat als Calcimeter dienen, besonders zur Untersuchung des Rohmaterials für Cementfabriken. Die Scala ist 100 theilig, jeder Theilstrich zeigt 0,01 g zersetztes Calciumcarbonat an. Ferner zur Titerstellung von Normalsäuren mit Kreidesuspension. Das Verfahren ist hier nur anwendbar, wenn die Säuren sich vollständig mit dem Carbonat umsetzen. Da durch einen grofsen Ueberschufs von fein gepulvertem Calciumcarbonat 93 Proc. von vorhandener Essigsäure neutralisirt werden, so kann man auch zu dieser Bestimmung die Scala benutzen; es bedeutet dann jeder Theilstrich 11,6 mg Essigsäure. Man kann statt der Umrechnung auch eine besondere Scala für Essigsäure anwenden. Auch für Natrium- und Kaliumcarbonat stimmen die auf gasgravimetrischem Wege erhaltenen Zahlen mit denen nach anderen analytischen Methoden erhaltenen überein. Auch zur Bestimmung von Carbonaten neben Aetzalkalien und Dicarbonaten neben Carbonaten, also bei der Untersuchung von Rohsodalaugen und carbonisirter Lauge, kann das Gasgravimeter vortheilhaft Anwendung finden. Ferner kann das Gravimeter als Azotometer bei Bestimmung von Ammonsalzen oder von Harnstoff, die durch überschüssiges Hypobromit zersetzt werden, benutzt werden. Die Calcimeterscala kann leicht auf Milligramm Stickstoff umgerechnet werden. Für Harnstoff läfst sich dieselbe Scala benutzen. Auch die Bestimmung des Chlorkalks, der mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, kann im Gasgravimeter ausgeführt werden, es empfiehlt sich aber, hierfür eine besondere Scala anzubringen. Der Gehalt einer Wasserstoffsuperoxydlösung wird mit demselben Apparate ermittelt, wenn man dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure oder Permanganat zersetzt. Auch die Gehaltsbestimmung einer Permanganatlösung oder von Braunstein gelingt leicht nach Zersetzung derselben durch Schwefelsäure oder Wasserstoffsuperoxyd. Ebenso die Bestimmung von Mangan im Eisen und von Zink im Zinkstaub. Die Resultate dieser Analysenmethode stimmen sehr gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen Zahlen überein. *B.*

Stative. Filtriren. Rühren.

Peters und Rost. Elektrolytisches Stativ[1]). — Da die gewöhnlichen elektrolytischen Stative meist zu wenig stabil sind und nur die Verwendung einer bestimmten Gröfse von Schalen

[1]) Chemikerzeit. 19, 904.

gestatten, haben Verfasser ein anderes construirt, das aus einem starken Ring aus Messing besteht, der durch kleine Gummifüfse isolirt ist und eine Klemme zur Anlegung des Leitungsdrahtes hat. An diesem Fufse ist ein verticaler Messingarm, der seitlich stark ausgebuchtet ist, vollständig isolirt angeschraubt. Der Messingarm ist oben umgebogen und als Anodenträger ausgearbeitet. Der ganze Apparat ist stark vernickelt. *B.*

Max Gröger. Apparat zur quantitativen Elektrolyse[1]. — Der Apparat besteht aus einem Batterieglas, dessen Schmalseiten in der Mitte etwa 100 mm über dem Boden durchbohrt sind. Durch die eine Bohrung geht ein circa 70 mm in das Gefäfs hineinragender horizontaler Platindraht, der auswendig durch eine Polklemme gehalten wird. An diesen Platindraht wird das Kathodenblech mittelst eines doppelten Drahthakens aufgehängt. Durch die zweite Bohrung ragt ein im Inneren zu einem kurzen Haken umgebogener Platindraht, der ebenfalls auswendig durch eine Klemme gehalten wird. Die Anode besteht aus einem zweitheiligen Platindraht, dessen Theile in zwei zu einander parallelen Ebenen liegen, auf- und abwärts gebogen sind und sich dicht an die Breitseiten des Gefäfses anlegen. Zur Ausführung der Elektrolyse hängt man die Anode an den Platinhaken, füllt den Elektrolyten ein und senkt das Kathodenblech hinein, bis es an dem wagerechten Draht zu hängen kommt. Die Stromdichte ist bei dieser Anordnung an allen Stellen der Kathode nahezu gleich und man erhält daher sehr gleichförmige Niederschläge. Die Kathode kann an der Oese leicht aus dem Elektrolyten herausgenommen und nach dem Abspritzen mit destillirtem Wasser zum Trocknen aufgehängt werden. Als besondere Vorzüge des Apparates werden angegeben das geringe Gewicht bezw. der billige Preis der Platinelektroden, die freie Beweglichkeit derselben und vollkommene Ausnutzung der gesammten Kathodenoberfläche. *B.*

Ehrhardt und Metzger. Momentklemme für Büretten, Nitrometer u. s. w.[2]. — Die von genannter Firma (Darmstadt) zu beziehende Klemme gestattet es, durch eine halbe Drehung der Flügelmutter die Klemme voll zu öffnen und zu schliefsen, was durch einen Stahlhebel bewirkt wird. Da beide Arme der Klemme sich gleichzeitig und ganz gleichmäfsig bewegen, so wird ein centrales Einspannen aller Röhren möglich, was man bei den bisherigen Klemmen nie vollkommen erreichte. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 625—626. — [2]) Chemikerzeit. **19**, 353.

P. T. Austen und W. A. Horton. Eine zweckmäfsige Form der Handklammer[1]). — Die verschiedenen Formen der Handklammern zum Halten von Reagensröhren u. s. w. leiden nach Verfasser an dem Uebelstande, dafs entweder die angewandten Federn zu schnell ruinirt sind oder dafs die Hand, die die Klammer zusammenhält, nicht allzu lange den Druck ausüben kann, sondern sehr bald ermüdet. Die vom Verfasser vorgeschlagene Klammer besteht aus zwei parallel zu einander verschiebbaren Klemmbacken aus starkem Draht, die einen gemeinsamen Handgriff haben. Ein Druck des Daumens, der in der Richtung der Glieder desselben ausgeübt und deswegen nicht sonderlich empfunden wird, drückt die eine gegen die andere, so dafs dazwischen Röhren von beliebigem Durchmesser gehalten werden können. Ein Kautschukband zieht beim Aufhören des Druckes die Klemmbacken von einander. *B.*

Peters und Rost. Putzgefäfs[2]). — Für die Reinigung von Reagensgläsern mit concentrirter Schwefelsäure empfehlen Verfasser ein Thongefäfs, in welches ein zweites mit durchlochtem Boden eingehängt werden kann. In das letztere werden die zu reinigenden Gläser gelegt und mit einer durchlochten Thonplatte beschwert. Nach der Reinigung durch Schwefelsäure wird das innere Gefäfs hoch gehängt, die Schwefelsäure tropft ab und kann durch fliefsendes Wasser vollständig beseitigt werden. *B.*

Peters und Rost. Korkbohr- und Locheisenschärfer[3]). — Die Stahlmesser der gebräuchlichen Schärfer, welche meist sehr bald die Bohrer ruiniren, sind durch Flächen aus geprefstem Schmirgel ersetzt, welche ein sehr gutes Schärfen ohne besonders starke Abnutzung der Bohrer gestatten. *B.*

Reiniger, Gebbert und Schall. Natriumpresse, modificirt nach Angaben von Herrn E. Beckmann[4]). — Die von E. Fischer angegebene Natriumpresse zur Herstellung von Natriumfäden und -band ist von Verfassern in einzelnen Theilen auf Grund von Angaben von E. Beckmann verbessert worden. Die früher aus einem Stück bestehenden Schraubenspindel und Prefsbolzen, die sich zusammen drehten, sind nicht mehr mit einander verbunden. Es dreht sich der Prefsbolzen nicht mehr mit der Schraubenspindel, wodurch erreicht wird, dafs die den zu pressenden Metallen noch anhaftenden Verunreinigungen sich nicht mehr in den Prefscylinder hineindrehen. Der Prefsbolzen hat durch die

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 611—612. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 594. — [3]) Daselbst, S. 594. — [4]) Ber. 28, 322—324.

ganze Schraubenspindel hindurch Führung erhalten, wodurch dieselbe viel sicherer wurde. Der Prefscylinder besteht jetzt ebenfalls aus zwei Theilen; es kann der untere Theil mit der Prefsöffnung leicht abgeschraubt werden, wodurch die Reinigung derselben sehr erleichtert wird, und event. durch einen anderen mit weiterer Prefsöffnung ersetzt werden. Im grofsen Ganzen ist die Construction viel stärker ausgeführt, wodurch eine Deformation der angespannten Theile vorgebeugt wird. Die Presse wird auf einem soliden zu verankernden Holztischchen montirt. *B.*

H. Wolpert. Neuerungen an Glashähnen[1]). — Da es sich bei der Verbindung zweier Winkler'scher Glashähne, deren Schlüssel in Spitzen endigen, durch Kautschukschläuche als Uebelstand herausstellte, dafs bei der Drehung des einen Hahnes der andere Hahn mitgedreht wurde, änderte Verfasser den Winklerschen Hahn derart ab, dafs kein Theil des beweglichen Schlüssels von Glas unbedeckt blieb, indem die Spitze des Schlüssels in Wegfall gebracht wurde, dagegen der unbewegliche Mantel die Spitze erhielt. Um den Hahn noch einfacher und die Herstellung billiger zu machen, liefs Verfasser noch den gekrümmten Längscanal, dessen Herstellung besondere Schwierigkeiten bereitete, fehlen, indem er den Hahn hohl machte und durch eine einfache Bohrung die Zuleitungsröhre durch den hohlen Hahn mit dem zu einer Spitze ausgezogenen Mantel in Verbindung brachte, was für manche Zwecke vollständig genügt. Die Herstellung des Quercanals durch den Schlüssel ist nicht so schwierig. Auch für gewöhnliche Glashähne bietet der Umstand, dafs das untere Ende des Schlüssels nicht frei aus dem Mantel herausragt, sondern dafs der Mantel über demselben gewölbt ist, einen wesentlichen Vortheil, indem so nicht durch den geringsten Anstofs der Hahn aus dem Mantel herausfliegt. *B.*

Peters und Rost. Erlenmeyerkolben mit rundem Boden und weitem Hals[2]). — Die Kolben sollen die Vortheile der Rundkolben und Erlenmeyerkolben vereinigen und besonders bei Verarbeitung breiiger oder schmieriger Substanzen Vortheile bieten und selbst bei geringen Substanzmengen das genügende Eintauchen des Thermometers oder Rührers ermöglichen. *B.*

S. Cerhez. Becherglas mit Helm[3]). — Ein gewöhnliches Becherglas ist mit einem eingeschliffenen Helm mit Abflufsrohr versehen und soll zum Verdampfen von Säuren verwandt werden,

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 161—164. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 594. — [3]) Daselbst, S. 561.

wenn es darauf ankommt, den Rückstand sogleich zur Wägung zu bringen. Der Apparat ist von Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

Peter T. Austen und W. Homer Broadhurst. Absorptionsblöcke[1]). — An Stelle der kostspieligen, leicht zerbrechlichen und nicht einmal besonders gut absorbirenden Platten aus unglasirtem Thon verwenden Verfasser eine Mischung von gleichen Theilen Gyps und Kieselguhr, die mit Wasser angerührt in Formen, die aus Glasplatten zusammengesetzt sind, gegossen und danach bei 100 bis 110° getrocknet werden. Auf diese Blöcke werden die zu trocknenden Substanzen auf Filtrirpapier gelegt und sehr schnell getrocknet. *B.*

P. Woltering. Ein praktischer Filtrirapparat[2]). — Ein Scheidetrichter von cylindrischer Form hat einen seitlichen Tubus mit Dreiweghahn. Auf dem abgeschliffenen Rand ruht luftdicht eine mit Loch versehene Glasplatte, in die ein Trichter eingeschliffen ist. Ist keine Saugpumpe vorhanden, so verbindet man den seitlichen Tubus mit einer luftleer gepumpten geräumigen Flasche. In dem Trichter ruht eine Porcellansiebplatte, auf die zu einem Brei angerührter feiner Asbest gebracht wird. Durch den unteren Hahn ist es möglich, ohne Umgiefsen Filtrat und Waschwasser getrennt aufzufangen. *Op.*

Frank F. Jewett. Eine Vorrichtung zum Auswaschen von Niederschlägen mit kochendem Wasser[3]). — Dieselbe besteht aus zwei Kochflaschen, deren zweite umgekehrt auf der ersten steht und mit derselben durch eine Glasröhre communicirt, die vom Boden der ersten Flasche bis dicht über dem Verschlufs der zweiten reicht. Der Verschlufs der unteren Flasche enthält noch ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Röhrchen, das auswendig durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen ist, und ein bis auf den Boden der Flasche reichendes, ebenfalls rechtwinklig umgebogenes Glasrohr, das auswendig einen Kautschukschlauch mit einem zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchen trägt. Durch dieses strömt das in der unteren Flasche zum Sieden erhitzte Wasser unter dem Drucke seines eigenen Dampfes aus. Wird der Druck zu stark, so steigt das Wasser aus der unteren in die obere Flasche, um bei Nachlassen desselben zurückzufliefsen. Durch Oeffnen des Quetschhahnes wird der heifse Wasserstrahl unterbrochen. *B.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 472—473. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 17—18; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 579. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 515—516.

Albert Kreider. Heifsfilter[1]). — Dasselbe besteht aus einem umgekehrten Kochkolben, dessen Boden abgesprengt ist. In diese Oeffnung pafst ein Trichter, dessen Abflufsrohr durch einen Kork im Halse des Kolbens gehalten wird. Durch den Kork führt ferner ein Rohr als Zuleitung des Wasserdampfes, durch welchen der Trichter geheizt wird, und ein zweites Rohr zur Ableitung des Condenswassers und des Dampfes. *B.*

J. J. Postojew. Ein automatischer Apparat zum Filtriren von Flüssigkeiten bei höherer Temperatur[2]). — Der Apparat besteht aus einem gewöhnlichen Heifswassertrichter, an dessen Füfsen ein Gestell angebracht ist, das einen ⊢-förmigen Hebel trägt. Der horizontal gezeichnete Theil, welcher durch den Drehpunkt des Hebels geht, trägt ein Tischchen für den Brenner des Heizstutzens. Die anderen Arme des Hebels sind nach unten umgebogen; der eine Arm trägt ein Laufgewicht, der andere eine Flasche, welche durch einen Schlauch mit dem Wasserbehälter des Trichters verbunden ist; in ihr condensiren sich die Dämpfe, die dem Trichter entweichen. Hat sich in der Flasche eine bestimmte Menge Wasser angesammelt, so senkt sich der mit dieser belastete Hebelarm und dreht den Brenner von dem Heizstutzen weg. Durch Abkühlen des Trichters wird das Wasser aus der Flasche in diesen zurückgezogen, das Laufgewicht dreht den Hebel wieder in seine frühere Lage und somit den Brenner wieder unter den Heizstutzen. Der Apparat functionirt so längere Zeit ohne Aufsicht. *B.*

H. Biltz. Saugtrichter[3]). — Zum Absaugen kleiner Substanzmengen hat Verfasser Saugtrichter nach der Büchner'schen Form von 5,5 cm Durchmesser und 2,3 cm Höhe des Cylindertheiles anfertigen lassen. Dieselben sind bei Desaga in Heidelberg und Max Kaehler u. Martini in Berlin erhältlich. *B.*

Arthur M. Edwards. Ein Ersatz des Trichters beim Filtriren[4]). — Verfasser benutzt beim Filtriren von Flüssigkeiten an Stelle des Glastrichters ein Stück Celluloid, das nach Art eines Trichters gebogen ist und in einen eisernen Stativring eingeklemmt wird. In dieses wird das Papierfilter eingesetzt. Das Celluloid ist dünn und kann eine Menge Löcher enthalten, wodurch es wie ein Sieb wirkt. *B.*

Max Kaehler u. Martini. Tropftrichter, speciell für Anthracenanalysen[5]). — Um bei der Anthracenanalyse die zur Oxy-

---

[1]) Sill. Amer. J. [3] 50, 132. — [2]) Chemikerzeit. 19, 109 (Rep.). — [3]) Daselbst, S. 304. — [4]) Chem. News 71, 40. — [5]) Chemikerzeit. 19, 2165.

dation dienende Chromsäuremischung genau in zwei Stunden abtropfen zu lassen, werden die von Dr. Ph. Hoffmann construirten Tropftrichter empfohlen, welche statt des Glashahnes einen in Kork drehbaren, in die Abflufsröhre des Trichters eingeschliffenen Glasstab haben, der sich leicht so einstellen läfst, dafs die Flüssigkeit in zwei Stunden abtropft. *B.*

D. Holde. Ersatzvorrichtung für Scheidetrichter [1]). — Dieselbe besteht aus einer beliebigen Flasche oder Kolben, deren Hals mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist. Durch denselben geht eine Glasröhre, die zu einer engen Spitze ausgezogen ist, bis auf den Boden der Flasche, eine zweite Hahnröhre endigt dicht unter dem Korke. Man kann nun die Substanzen in der Flasche mischen, den Hahn schliefsen und nun das Gefäfs umgekehrt auf einem Stativ aufstellen. Nach Trennung der Flüssigkeitsschichten kann man die untere durch den Hahn ablassen, während durch die andere Röhre Luft nachsteigt. Als Vorzüge der Einrichtung werden angegeben: der billige Anschaffungspreis, dann die Möglichkeit, dieselbe in beliebiger Gröfse herstellen zu können, die Flüssigkeiten in dem Apparat beliebig stark erwärmen bezw. kochen zu können, und die Sicherheit, dafs durch Entstehen eines Druckes in der Flasche der Stopfen nicht abgeschleudert werden kann und so Verluste entstehen. *B.*

Friedr. Bode. Säureheber [2]). — Der von Lunge [3]) unter seinen Notizen über Schwefelsäurefabrikation in Amerika beschriebene praktische Heber zum Anblasen ist dem Verfasser und Wimpf [4]) patentirt worden, aber zu Unrecht, da patentrechtlich betrachtet derselbe Heber schon von Sedlaczek im Jahre 1873 im Polytechn. Centr. beschrieben worden ist. *B.*

N. W. Tschaykovsky. M. Nadicin's zusammengesetzter Heber [5]). — Dieser Heber besteht aus einem System neben einander liegender Heber von zunehmender Stärke, von denen einer in den anderen abfliefst und alle in dem unteren Theile des weitesten Hebers endigen. Sobald der kleinste Heber in Thätigkeit getreten ist, wirkt das ganze System, da jeder Heber den nächstfolgenden ansaugt. Die Menge Flüssigkeit, die abgesaugt wird, und die Zeit, in der dies erfolgt, hängt von den Dimensionen der einzelnen Theilheber ab. Die Wirkung erfolgt ganz automatisch und die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Aus-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 54—55. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 104. — [3]) Daselbst 1894, S. 134. — [4]) Patentbl. Nr. 23794. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 631.

flüssen können genau regulirt werden, so dafs z. B. der zweite Heber in zwei oder fünf Minuten nach jedem vorhergehenden in Thätigkeit tritt. Es kann so in jeder Zeit ein bestimmtes Volumen entleert werden. Ein grofser Vortheil des Hebers besteht noch darin, dafs beim Fliefsen desselben durch die überstehenden Röhren eine Menge Luft mit hindurchgesaugt wird. Auf diese Weise werden übel riechende Gase, die sich in dem zu entleerenden Gefäfs über der Flüssigkeit befinden, mit abgesaugt und durch frische Luft ersetzt. Der Heber soll in erster Linie zum Entleeren von Aborten in grofsen Häusern, Krankenhäusern, Schulen u. s. w. verwendet werden. *B.*

K. Ulsch. Kleiner Schüttelapparat mit Elektromotorenantrieb [1]). — Auf einem Gestell sind Motor und eine Holzscheibe mit Vorrichtung zum Befestigen einer Röhre verbunden. Der Motor kann durch eine Gülcher'sche Thermosäule in Betrieb gesetzt werden. *Op.*

Werner und Pfleiderer. Neue Laboratoriumsapparate [2]). — Die Cannstatter Misch- und Knetmaschinenfabrik obigen Namens hat nach ihrem Princip auch kleinere Apparate hergestellt, die zu experimentellen Laboratoriumsversuchen dienen sollen. Es sind dies Maschinen, die auf den Tisch aufgeschraubt und mit der Hand betrieben werden. Sie sind aus Gufseisen, Bronze, Deltametall u. s. w. gefertigt und können auch mit Heiz- oder Kühlvorrichtung versehen werden. Besonders empfohlen wird für Prefsversuche die von obiger Firma construirte „Patent-Spindelpresse", die es ermöglicht, auch sehr feste Materialien in Stränge und Fäden von beliebiger Stärke pressen zu können. *Tr.*

Markownikoff. Ein Apparat zur Mischung der Substanzen während chemischer Reactionen [3]). — Derselbe besteht aus einem kupfernen, von beiden Seiten offenen Cylinder mit einer Oeffnung in der Mitte, an welche ein Hahn oder ein Deckel dicht angeschraubt werden kann. Die verdickten Ränder des Cylinders sind gut geschliffen. Auf dieselbe werden zwei runde, geschliffene Deckplatten von gröfserem Durchmesser durch die äufserlich durchgehenden fünf Bolzen befestigt, wobei zum Zweck eines besseren Verschlusses Asbestringe zwischen Deckel und Cylinderränder kommen. Die Deckplatten besitzen äufserlich Axen, die auf einem Gestell ruhen und deren eine mit einem Rad fest verbunden ist. Zur Vermischung dienen fünf im Inneren des Cylinders an-

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 18, 244; Chem. Centr. 66, II, 554. — [2]) Chemikerzeit. 19, 457—458. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 293—296.

gebrachte, radial stehende und mit mehreren Oeffnungen versehene Platten, die etwa dreiviertel so breit und fast so lang wie der Cylinder sind. Der innere Theil des Apparates ist verzinnt, kann aber auch aus Porcellan hergestellt werden, um für Säuren unangreifbar zu sein. Die Bewegung erfolgt durch einen Motor oder mit der Hand. Die Vorzüge des Apparates bestehen darin, dafs er ohne Schädigung erhitzt und abgekühlt werden kann, grofse Drucke aushält und leicht zu reinigen ist. Das Volumen des Apparates beträgt ca. 1 Liter, doch darf er nicht mehr als zu Dreiviertel gefüllt werden, wenn die Vermischung vollständig sein soll. *Tit.*

V. C. Schon. Ueber einen neuen Laboratoriumsapparat [1]). — *Zur Einwirkvng von Gasen auf in einer Flüssigkeit suspendirte Körper*, z. B. von SO_2 auf MnO_2 zur Darstellung von Manganodithionat oder von Cl auf $BaMnO_4$ zur Darstellung von Baryumpermanganat, oder wenn ein Gas, das in einer Flüssigkeit gelöst ist, durch ein anderes ausgetrieben werden soll, benutzt der Verfasser einen Apparat, der so eingerichtet ist, dafs die Gaszuführungsröhre mit einer Rolle versehen ist, die von einer Turbine angetrieben wird, so dafs sie gleichzeitig als Rührer dienen kann, um den festen Körper in Suspension zu erhalten. Die Gaszuführung geschieht dadurch, dafs das obere Ende der Zuleitungsröhre in dem Verschlufs eines umgekehrten Probirröhrchens drehbar ist, welches einen seitlichen Stutzen zur Zuleitung des Gases besitzt. Der Apparat ist bei Max Kaehler u. Martini erhältlich. *B.*

E. Sauer. Ueber ein neues Schüttel- und Rührwerk [2]). — Um gröfsere Quantitäten Flüssigkeit, als es mit Hülfe der von Maull [3]) angegebenen Vorrichtung möglich ist, schütteln zu können, verwandte Verfasser an Stelle der Rabe'schen Turbine zum Antriebe einen Heifsluftmotor von Heinrici, deren Gröfse 2 kräftig genug ist, um 6 Liter Flüssigkeit genügend zu schütteln, aufserdem noch sechs bis zehn Witt'sche Centrifugalrührer [4]) in Bewegung zu setzen und eine Centrifuge oder Mühle anzutreiben. Das Rad des Motors steht durch eine starre Uebertragung direct mit dem auf Schienen laufenden Schüttelwagen in Verbindung, der mit den zu schüttelnden Flaschen belastet ist. Von dem anderen Rade des Motors aus ist eine Seilübertragung nach einer Welle mit verschiedenen Scheiben vorhanden, von denen aus die

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 101—102. — [2]) Ber. 28, 559—560; Amer. Chem. Soc. J. 17, 494—496. — [3]) JB. f. 1894, S. 348. — [4]) JB. f. 1893, S. 251.

übrigen Apparate ebenfalls durch Seile angetrieben werden können. Der Apparat steht unter Musterschutz und ist von Max Kaehler u. Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

George F. Jaubert. Neue Turbine und Mischmaschine für das Laboratorium [1]). — Um gröfsere Quantitäten von Substanz, für die die Raabe'sche Turbine zu schwach ist, rühren und schütteln zu können, hat Verfasser eine Turbine construirt, welche eine Kraft von 30 kg mit einer Geschwindigkeit von 8000 Touren leistete bei einem Wasserdruck von 120 m. Die Turbine besteht aus einem Schaufelrade von 10 cm Durchmesser in einem verticalen Gehäuse. Die Umdrehung des Rades wird durch Zahnradübertragung auf ein Zehntel reducirt. Die Zahnradübertragung kann durch Kautschuk-Frictionsscheiben, welche geräuschlos laufen, ersetzt werden. Die Bewegung der Turbine wird durch ein Seil auf einen Rührer mit gläsernen Flügeln des Verfassers übertragen. Die Apparate sind bei M. Kaehler u. Martini erhältlich. *B.*

Georg W. A. Kahlbaum. Notiz über eine äufserst einfache Laboratoriumsschleuder [2]). — Um geringe Mengen von Krystallen schnell und sicher von der Mutterlauge trennen zu können, verfertigt sich Verfasser eine Schleuder aus zwei in einander gesteckten Reagensröhren, von denen das innere kürzere statt des Bodens ein Platindrahtnetz angeschmolzen erhält, wie es bei den Linnemann'schen Colonnen Verwendung findet. Dieses Rohr wird mit dem Krystallbrei gefüllt, mit einem Kork verschlossen in das weitere Röhrchen hinein geschoben, um dasselbe ein Bindfaden geschlungen und nun mit der Hand kräftig und schnell geschwungen. Es sind so in kurzer Zeit die Krystalle vollständig trocken. Zur gröfseren Vorsicht kann man die ganze Vorrichtung in ein Thermometerfutteral stecken und mit Bindfaden zubinden. *B.*

Vorlesungsversuche.

J. Volhard. Ein Vorlesungsversuch [3]). — Um zu zeigen, dafs der Sauerstoff, wenn er einen verbrennlichen Körper aufnimmt, um das Gewicht des aufgenommenen Körpers schwerer wird, dient folgender Apparat. Ein Stück dünnwandiges Verbrennungsrohr, unten zu einer Schlauchspitze verjüngt und rechtwinklig umgebogen, kann oben durch Stopfen, Rohr und Schlauch mit einem Sauerstoffbehälter in Verbindung gebracht werden. Das

[1]) Chemikerzeit. 19, 2210. — [2]) Ber. 28, 391. — [3]) Ann. Chem. 284, 345—349.

verjüngte, umgebogene Ende führt in einen gröfseren Kolben, aus dem durch ein zweites Rohr die Gase entweichen können. Einige gröfsere Stücke gut ausgeglühter Sprengkohle werden entzündet und in das Verbrennungsrohr geworfen, dessen Boden mit einer Schicht Asbest bedeckt ist, und dann wird rasch die Verbindung mit der Sauerstoffbombe hergestellt. In dieser Weise kann man aus einer Flasche von etwa 1200 ccm Inhalt in fünf bis sieben Minuten die Luft so vollständig verdrängen, dafs ein in die Flasche eingeführter brennender Spahn sofort erlischt und das Gewicht des Kolbens gegen die Tara mit atmosphärischer Luft um etwa $^1/_2$ g zunimmt. — Sowohl die Gewichtszunahme des Sauerstoffs bei der Bildung gasförmiger Oxyde, als die Thatsache, dafs der verbrannte Körper Bestandtheil des gasförmigen Verbrennungsproductes geworden ist, zeigt Verfasser durch folgenden Versuch. In einen Kolben von etwa $^5/_4$ Liter Inhalt wird Sauerstoff gefüllt. Die verstopfte Flasche wird gewogen. 1 g Schwefel, der sich im Löffel eines eisernen Stieles befindet, der in ein auf die tarirte Flasche gut passenden Stöpsel gesteckt ist, in dem sich aufserdem noch ein Quecksilbermanometer befindet, werden entzündet und dann rasch auf die Flasche gesetzt. Nach dem Erkalten zeigt sich eine Druckverminderung um 6 bis 7 cm Quecksilber. Die Gewichtszunahme beträgt etwa 1 g. Zum Nachweis des Schwefels giebt man etwas Wasser in die Flasche und giefst dann eine concentrirte Lösung von phosphoriger Säure ein. Es fällt Schwefel unter schwacher Schwefelwasserstoffentwickelung aus. *Op.*

W. R. Hodgkinson. Vorlesungsapparat[1]). — In dem Apparat, mit dem man rohe Messungen der Volumenänderung beim Verbrennen fester Körper in Luft oder Sauerstoff vornehmen kann, wird die in einem Platinlöffel befindliche Substanz elektrisch entzündet. Die besondere Form des Manometers verhindert das Platzen des Kolbens bei zu grofser Ausdehnung der Gase beim Verbrennen. *Op.*

Max Rosenfeld. Die volumetrische Elektrolyse der Salzsäure[2]). — Die volumetrische Elektrolyse der Salzsäure läfst sich bequem demonstriren, wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser in möglichst heifsem Zustande der Elektrolyse unterwirft. Zur Ausführung des Versuches bringt man in den Hofmann'schen Apparat das bis zum Sieden erhitzte Gemisch und erwärmt die durch das Umgiefsen abgekühlte Lösung

---

[1]) Chem. News 72, 180—181. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 8, 365—366.

dadurch, dafs man bei geschlossenen Hähnen die Sammelröhren mit einer Gasflamme hauptsächlich am untersten Theile (an der Elektrodenstelle und am T-Rohr) so lange bestreicht, bis der Elektrolyt eine Temperatur von mindestens 70° hat. Jetzt öffnet man die Hähne, elektrolysirt einige Minuten und schliefst dann die Hähne wieder. Es entwickeln sich nun in beiden Schenkeln gleiche Raumtheile Chlor und Wasserstoff. *Op.*

K. Prytz. Ein Versuch mit fester Kohlensäure [1]. — Mit einem dickwandigen Reagensgefäfs von 1,5 cm Weite, in das Stücke fester Kohlensäure eingebracht sind, ist durch ein Verbindungsstück, an dem sich ein Seitenstück mit Hahn befindet, ein Manometer verbunden. Schliefst man den Hahn, so steigt der Zeiger des Manometers langsam, bis er 5 Atm. anzeigt. Der Zeiger bleibt jetzt so lange stehen, bis die feste Kohlensäure geschmolzen ist. Erst wenn die ganze Masse flüssig geworden, steigt er weiter. Steht der Zeiger auf 10 Atm., so öffnet man ein wenig den Hahn. Der Zeiger fällt dann auf 5 Atm. und bleibt hier so lange stehen, bis die ganze Masse wieder fest geworden ist, dann fällt er weiter. — Der Versuch beweist die Identität von Schmelz- und Gefrierpunkt und zeigt, dafs feste Kohlensäure nur unter Druck schmilzt. *Op.*

O. Hergt. Darstellung fester Kohlensäure [2]. — Aus einer Kohlensäurebombe läfst sich die Entnahme der Kohlensäure experimentell besser als mit Hülfe des bisher beliebten Tuchbeutels dadurch bewerkstelligen, dafs man die flüssige Säure durch einen Ansatz in den seitlichen Tubus einer tubulirten und umgekehrt aufgehängten Kochflasche treten läfst. Wenn man den Zuflufs richtig regulirt, so dafs er nicht zu stürmisch erfolgt, so sammeln sich in dem unter dem Hals der Kochflasche aufgestellten Becherglase reichliche Mengen von Kohlensäureschnee an. *Op.*

G. G. Longinescu. Chemische Drehscheibe [3]. — Eine Scheibe von Zinkblech, welche um eine horizontale Axe drehbar ist, taucht mit ihrer unteren Hälfte in ein Gefäfs mit Schwefelsäure. Im Augenblick des Eintauchens der Scheibe beginnt der chemische Procefs zwischen Zink und Säure, so dafs, da der Schwerpunkt des Systems oberhalb der Axe zu liegen kommt, eine Neigung der Scheibe stattfindet. Dadurch, dafs jetzt ein neuer Theil der Scheibe angegriffen wird, gelangt die Scheibe in Rotation. *Op.*

---

[1]) Phil. Mag. 39, 308. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 8, 214. — [3]) Daselbst, S. 368.

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

K. Olszewski. Bestimmung der kritischen und der Siedetemperatur des Wasserstoffs[1]). — Verfasser hat schon früher eine Methode angegeben, die kritischen Drucke zu bestimmen, welche darauf beruht, dafs das unter hohem Druck befindliche Gas für kurze Zeit bei langsamer Expansion in den flüssigen Zustand übergeht, wobei man die auftretende Nebelbildung sehr gut erkennen kann. Mittelst dieser Expansionsmethode wurde der kritische Druck des Wasserstoffs zu 20 Atm. bestimmt. Die Verwendung von Thermoelementen zur Messung der kritischen Temperatur erwies sich als unmöglich, vor Allem aus dem Grunde, weil die Empfindlichkeit bei niederen Temperaturen sehr schnell abnimmt. Verfasser gelangte aber zum Ziele durch Verwendung eines Platinthermometers, das schon von Witkowski zur Messung tiefer Temperaturen empfohlen worden ist. Der Fehler gegenüber einem Wasserstoffthermometer beträgt etwa 0,5 bis 1°. Der tiefste Aichpunkt war — 208,5°, welche Temperatur mit flüssigem Sauerstoff erreicht wurde. Von dort an wurde die mit vorstehendem Fehler behaftete Extrapolation vorgenommen. Die Versuchsanordnung war kurz folgende. In einer Stahlflasche befand sich Wasserstoff, der durch flüssigen Sauerstoff auf — 208° abgekühlt war und unter 120 bis 160 Atm. Druck stand. In dem Stahlcylinder befindet sich der dünne Platindraht auf Ebonit oder Glimmer montirt, durch dessen Widerstandsänderung die Temperaturmessung erfolgt; der Widerstand wird dann mit Brücke und Galvanometer gemessen. Bei dem kritischen Drucke von 20 Atm. betrug die kritische Temperatur — 234,5°, bei 10 Atm. — 239,7° und bei 1 Atm. war die Siedetemperatur — 243,5°. *Mr.*

Ladislaus Natanson. Ueber die kritische Temperatur des Wasserstoffs und die Theorie der adiabatischen Ausdehnung in der Nähe des kritischen Punktes[2]). — Drückt man in der Gasgleichung $pv = \frac{C}{M}t$, wo M das Molgewicht und C eine Constante ist, p, v, c als Abgeleitete der kritischen Constanten aus, so dafs

[1]) Ann. Phys. 56, 133—143; Phil. Mag. [5] 40, 202—210. — [2]) Phil. Mag. [5] 40, 272—282; Zeitschr. physik. Chem. 17, 43—48.

$\frac{p}{p_c} = \pi$, $\frac{v}{v_c} = \omega$ und $\frac{t}{t_c} = \tau$ ist, so erhält man eine zweite Gleichung $\pi . \omega = \varkappa . \tau$, die sich auch in die Form $t_c = A . M . p_c v_c$ bringen läfst. In dieser Gleichung mufs A eine Constante sein und kann aus den Messungen von Amagat: $t_c = 273 + 31,35$; $p_c = 72,9$ Atm.; $\frac{1}{v_c} = 0,464$ g/cm³ bei der Kohlensäure berechnet werden. Man findet dann für A den Werth:

$$A = 0,4344 . 10^{-7} \left(\frac{\text{Absolute Grade}}{\text{Erg}}\right).$$

Würde man das kritische Volumen für Wasserstoff kennen, so könnte man sofort t_c berechnen. Aus der Zustandsgleichung von van der Waals kann man nun leicht die Beziehungen ableiten:

$$v_c = 3b;\ p_c = \frac{a}{276^2};\ t_c = \frac{8a}{276 . R} \text{ und } \frac{t_c}{p_c} = \frac{8b}{R}.$$

Von diesen Gleichungen sind nur anwendbar, wegen der Unbestimmbarkeit von a, die erste und die letzte, die also für das kritische Volumen den angenäherten Werth $3b$ ergeben. Nimmt man aus den Versuchen von Amagat für b den Mittelwerth 0,0007 an, so wird das kritische Volumen des Wasserstoffs = 23,45 cm³/g und die kritische Dichte 0,043 g cm³. Der kritische Druck beträgt nach Olszewski etwa 20 Atm., so dafs sich dann nach der Eingangs erwähnten Gleichung $t_c = 41,3^0$ in absoluter Zählung oder gleich — 232° C. ergiebt. Daraus läfst sich dann leicht der Siedepunkt zu — 244° unter Normaldruck berechnen. Im zweiten Theile wird eine mathematische Behandlung der Theorie der correspondirenden Zustände in Anwendung auf Wasserstoff gegeben und daraus die kritische Temperatur und der Siedepunkt in sehr guter Uebereinstimmung mit obigen Daten abgeleitet.

Mr.

Brin's Oxygen Co. und K. S. Murray. Verbesserungen in der Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft und Apparate hierfür [1]. — Wenn man bei dem bekannten Verfahren die überschüssige Luft auspumpt, entwickelt sich aus dem Baryumsuperoxyd Sauerstoff, noch ehe der gesammte Stickstoff entfernt ist. Um die hierdurch entstehenden Sauerstoffverluste zu verringern, läfst man, wenn man das Auspumpen beginnt, durch eine automatische Vorrichtung Sauerstoff in die Retorten treten. Dieser

[1]) Engl. Pat. Nr. 14918; Chem. Soc. Ind. J. 13, 836.

treibt die Luft vor sich her und ermöglicht eine Entfernung derselben unter geringen Verlusten. *Op.*

L. Aussenwinkler. Das Linde'sche Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff mit verflüssigter Luft[1]. — Da beim Sieden verflüssigter Luft der Stickstoff leichter entweicht, läfst sich der Sauerstoff bis zu 70 Proc. anreichern. Zum Verflüssigen der Luft dient das Joule-Thomson'sche Princip: Ueberströmen comprimirter Luft in Räume von niedrigen Drucken. Die Luft wird, in einem Compressor zusammengedrückt, auf + 10° abgekühlt und nun die Luft von 75 Atm. durch ein Regulirventil in einen Raum eingelassen, wodurch ein Druckabfall von 50 Atm. erreicht wird, die dann entweichende Luft von 25 Atm. strömt in einen das Druckgefäfs umgebenden Mantel g und wird dem Compressor wieder zugeführt. Die Abkühlung δ läfst sich nach der Gleichung:

$$\delta = \frac{p_1 - p_2}{4} \left(\frac{28\,g}{T_1}\right)^2$$

berechnen. p_1 ist der Druck in dem Mantel, p_2 der Druck im Druckverminderungsgefäfse, T_1 absolute Temperatur, mit der das Gas in den Mantel strömt. Sobald sich die Luft verflüssigt, wird der dadurch erreichte Verlust durch Zuflufs aus einem zweiten Compressor gedeckt; dadurch erreicht man, dafs sich die Temperatur constant hält. Bei gewöhnlichem Luftdruck mufs man auf — 192° unterkühlen. Es wird ferner ein Apparat beschrieben, der continuirlich das Abtreiben des Stickstoffs aus der flüssigen Luft durchzuführen erlaubt. *Mr.*

T. L. Phipson. Ueber den Ursprung des atmosphärischen Sauerstoffs[2]. — Verfasser ist der Ansicht, dafs die Primitivatmosphäre der Erde aus Stickstoff bestand, weil der Stickstoff sich nur schwierig mit anderen Substanzen verbindet. Durch vulcanische Thätigkeit sei dann Kohlensäure in die Primitivluft gelangt und aus dieser Kohlensäure sei durch Mitwirkung von anäroben Organismen der Luftsauerstoff erzeugt. Als Beleg für seine Ansicht führt Verfasser den Versuch an, dafs Convolvulus arvensis drei Monate lang in einer feuchten Kohlensäure-Stickstoffluft vegetirte, und dafs nach dieser Zeit die Luft unter dem Recipienten ebenso viel Sauerstoff enthielt wie gewöhnliche Luft. Auffallend ist, dafs niedere Pflanzen mehr Sauerstoff produciren als höhere. So liefern Algen etwa den 50fachen Betrag als

---

[1] Ber. österr. Ges. Förd. chem. Ind. 1895, S. 146—149. — [2] Compt. rend. 121, 719—721.

Ackerknöterich. Erst als genügend Sauerstoff vorhanden war, entstand die ärobe Zelle und damit das thierische Leben. *Mr.*

Edward W. Morley. Ueber das Verhältnifs des Atomgewichtes von Wasserstoff und Sauerstoff[1]). — Die Arbeit giebt ausführliche Einzelheiten der ungemein exacten und vorzüglichen Bestimmungen über das so wichtige Atomgewichtsverhältnifs von Wasserstoff und Sauerstoff. Aus den Dichtebestimmungen beider Gase ergiebt sich für H = 1 das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15,8792 + 0,00032, aus dem Verhältnifs von Wasser und Wasserstoff zu 15,8786 + 0,00066. Die Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. *Hz.*

Edward W. Morley. Ueber das Atomgewicht des Sauerstoffs. Synthese gewogener Mengen Wasser aus gewogenen Mengen Sauerstoff und Wasserstoff[2]). — Verfasser hatte zunächst versucht, die Synthese von Wasser mittelst Kupferoxyd auszuführen, es ergab sich aber, dafs es nicht gelingt, ein für diesen Zweck genügend reines Oxyd herzustellen. Zur Reinigung des Wasserstoffs wird dieser über Palladium geleitet, wobei der Wasserstoff bekanntlich vom Metall absorbirt wird. Der Sauerstoff wurde unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln in zwei Glaskugeln gewogen. Der Apparat, der zur Synthese dient, besteht aus einer 22 cm langen und 25 mm im Durchmesser haltenden dünnen Röhre, an die in der Mitte zwei mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhren so angeschmolzen waren, dafs sie der ersten Röhre parallel laufen. Ueber der Ansatzstelle der Röhren befinden sich die Platinelektroden, durch die die Synthese eingeleitet werden soll. Das Volumen des Apparates betrug etwa 250 ccm, das Gewicht 100 g. Vor dem Gebrauche wurde es bis zu $^{1}/_{10000}$ Atm. evacuirt und zugeschmolzen. Wenn der Wasserstoff als Wasserstoffpalladium und der Sauerstoff gasförmig unter den für Gaswägungen nöthigen Vorsichtsmafsregeln gewogen waren, wurde der gesammte Apparat zusammengesetzt, von dem Verbrennungsapparate werden die Spitzen abgebrochen, und aus diesem sowie den Verbindungsstücken mit Wasserstoff- und Sauerstoffgefäfs die Luft mit der Töplerpumpe ausgepumpt und nun die Verbrennung durch den elektrischen Funken eingeleitet. Nach vollendeter Verbrennung schliefst man die Gasentwickler, kühlt das gebildete Wasser auf —20° ab, um seinen Dampfdruck sehr klein zu machen, und pumpt wieder aus. Die übrig bleibenden Gase werden eudiometrisch untersucht und das Resultat in Rechnung gesetzt. Der evacuirte Wägeapparat

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 87—106. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 267—275.

wird zugeschmolzen und wieder gewogen zusammen mit den vorher abgebrochenen Stückchen. Ebenso werden Wasserstoff- und Sauerstoffapparate wiederum gewogen. Zwölf derartig ausgeführte Versuche ergeben im Mittel für *Sauerstoff 15,8792 ± 0,00032* und für *Wasser* 17,8785 ± 0,00066 in Bezug auf H = 1. Ebenso hat Verfasser die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff bestimmt und findet:

Dichte des Sauerstoffs, 45° Breite	1,42895	± 0,000034
Dichte des Wasserstoffs	0,08987	± 0,0000027
Verhältnifs der Dichten	15,9002	± 0,00061
Volumetrische Zusammensetzung des Wassers bei 0°	2,0027	± 0,00014
Atomverhältnifs aus obigen Daten	15,879	± 0,0011
Atomverhältnifs aus der Synthese	15,8792	± 0,00032
Molekulargewicht von Wasser aus der Synthese	17,8785	± 0.00066.

Das Volumenverhältnifs von Wasserstoff und Sauerstoff, 2,00270, stimmt sehr gut mit der von Scott ermittelten Zahl 2,00285 überein. Die experimentellen Einzelheiten sollen im Journal des Smithsonian Institut erfolgen. *Mr.*

Wilhelm Vaubel. Ueber die Werthigkeit des Sauerstoffatoms [1]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs auch von ihm schon auf die Vierwerthigkeit des Sauerstoffatoms hingewiesen worden ist [2]). Das Kohlenoxyd hält Verfasser für eine Verbindung von Kohlenstoff mit vierwerthigem Sauerstoff, indem das Kohlenstoffatom mit zwei Bindungen fest mit dem Sauerstoffatom verbunden ist, während die beiden anderen Valenzen „abwechselnd“ sich binden. Verfasser stellt auch die Bekanntgabe einer von ihm erdachten Form des Sauerstoffatoms in Aussicht. *Mr.*

Ludwig Mond, William Ramsay und John Shields. Die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz [Auszug] [3]). — Verfasser bestätigen zunächst die Versuche von Graham, wonach Platinschwamm und Platinfolie nur wenig Sauerstoff und Wasserstoff zu occludiren vermögen. Durch besondere Versuche wurde dann weiter die Menge des Wassers bestimmt, die bei 100° getrocknetes *Platinschwarz* zurückhält. Diese Menge wurde zu 0,5 Proc. ermittelt und kann erst ausgetrieben werden bei Hitzegraden von über 400° in einem Vacuum, wobei dann das Platinschwarz gleichzeitig theilweise in Platinschwamm übergeht. Jeder Temperatur scheint eine constante

[1]) Chemikerzeit. 19, 2297. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 52, 420. — [3]) Proc. Roy. Soc. 58, 242—243; Zeitschr. anorg. Chem. 10, 178—180 (übersetzt von Rosenheim); Chem. News 72, 5.

Menge zurückgehaltenen Wassers zu entsprechen. Bei 104° getrocknetes Platinschwarz besitzt die Dichte 19,4, oder unter Berücksichtigung seines Wassergehaltes 21,5. Der Sauerstoffgehalt beträgt etwa 100 Vol., die im Vacuum bei ca. 300° zu entweichen beginnen. Während die Hauptmenge bei 400° ausgetrieben wird, entweicht der Rest erst bei Rothgluth. Geringe Mengen von Kohlendioxyd gehen bei 100 bis 200° fort. An Wasserstoff werden im Ganzen etwa 310 Vol. aufgenommen, von denen natürlich 200 sich mit dem vorhandenen Sauerstoff verbinden, so dafs in Wirklichkeit nur 110 Vol. als Wasserstoff occludirt sind. Ein Theil dieses Wasserstoffs entweicht schon im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, der Hauptheil bei 250 bis 300° und der Rest bei Rothgluth. Die Menge wird durch Fett oder andere Verunreinigungen stark beeinflufst. Platinschwarz nimmt im Vacuum etwas Wasserstoff auf, bei einem Drucke von 200 bis 300 mm wird eine weitere Menge aufgenommen, worauf der Einflufs weiterer Druckerhöhung nahezu Null wird, so dafs bei Erhöhung des Druckes von 1 auf $4^1/_2$ Atm. nur ein einziges Volumen mehr aufgenommen wird. Unter denselben Verhältnissen werden dagegen noch $8^1/_2$ Vol. Sauerstoff aufgenommen. Erhitzt man mit Wasserstoff beladenes Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre, so wird dieser abgegeben, wohingegen Sauerstoff unter analogen Verhältnissen bis 360° weiter absorbirt wird. Bei 360° liegt also das Maximum der Sauerstoffabsorption. Quecksilber reagirt mit Sauerstoff bei 237° und ein Gemisch von Platinschwarz und Phosphorpentoxyd absorbirt bei höherer Temperatur Sauerstoff unter Bildung eines Phosphats oder Pyrophosphats. Einen Anlafs zur Annahme von bestimmten Verbindungen von Platin mit Wasserstoff ($Pt_{30}H_3$ und $Pt_{30}H_2$), wie sie von Berliner und Berthelot angenommen sind, konnten Verfasser nicht finden. Ebenso wenig Beweiskraft schreiben sie den von Favre und Berthelot gemessenen „Verbindungswärmen" von Wasserstoff und Platinschwarz zu. Diese Wärmetönungen dürften auf Rechnung der Wasserbildung zu setzen sein. *Mr.*

Thaddeus Estreicher. Ueber die Sättigungsdrucke des Sauerstoffs [1]). — Messungen der Dampfdrucke des flüssigen Sauerstoffs und der correspondirenden Temperaturen sind schon von Wroblewski ausgeführt worden. Diese Bestimmungen wurden mittelst Thermoströmen ausgeführt, da Wroblewski von der irrthümlichen Ansicht geleitet wurde, dafs Wasserstoff sich unter

---

[1]) Phil. Mag. [5] 40, 454—463.

— 193° nicht mehr zu Temperaturmessungen im Gasthermometer eigene. Es ist aber seitdem exact nachgewiesen worden, dafs das Wasserstoffthermometer die einzig genaue Temperaturmessung selbst bei den tiefsten Temperaturen erlaubt und dafs an Genauigkeit nur die auf der Aenderung des elektrischen Widerstandes in dünnen Drähten beruhende Methode annähernd mit der ersten Methode zusammentrifft. Dagegen sind thermoelektrische Messungen mit erheblichem Fehler behaftet, so dafs bei der Temperatur 200° des Thermoelements das Wasserstoffthermometer 207° zeigt. Der flüssige Sauerstoff befand sich in einer weiten Reagirröhre, die von drei anderen umgeben war, um es gegen äufsere Wärme zu isoliren und gleichzeitig auch den Sauerstoffbehälter vor einem Eisüberzug, der eine Beobachtung verhindert hätte, zu schützen; aus demselben Grunde war in die weiteste Röhre auch etwas Phosphorpentoxyd gebracht worden. Die drei inneren Röhren sind durch einen gemeinsamen Verschlufs abgedichtet. Durch den Verschlufs gehen vier Oeffnungen, erstens zur Einführung des Wasserstoffthermometers, dann das kupferne Füllrohr und ein drittes Rohr, das die Verbindung mit dem Vacuometer und der Luftpumpe vermittelte. Durch die letzte Oeffnung geht ein Capillarrohr, das ermöglichen soll, bei sehr niedrigen Drucken Wasserstoff durch die Flüssigkeit streichen zu lassen, um ein regelmäfsiges Sieden zu erzielen. Diese Vorrichtung hat sich besonders gut bewährt, auch in Hinsicht auf die Wärmeisolation. Die Beobachtungen umfassen die den Drucken von 743,8 mm bis 7,5 mm correspondirenden Temperaturen. Nach van der Waals sollte nun die Beziehung gelten, dafs, wenn die absoluten Temperaturen proportional den kritischen sind, auch die Dampfdrucke proportional den kritischen Drucken sein sollten. Dies Gesetz wird aber durch den Versuch im Allgemeinen nicht bestätigt. Dies hat seinen Grund vornehmlich darin, dafs die Gröfse f in der Gleichung:

$$\log \pi = f \frac{1-\tau}{\tau},$$

in der π und τ reducirte Drucke und reducirte Temperaturen bedeuten, nicht constant ist. Der Werth für f liegt um 3,06 herum und wird nur höher für associirte Flüssigkeiten, d. h. die Curve der Sättigungsdrucke wird von der Curve für π um so mehr abweichen, je mehr die Flüssigkeit associirt ist. Diese Folgerung hat Verfasser an einer Reihe von Messungen der kritischen Constanten und der Dampfdrucke von Sauerstoff, Aethylen, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Fluorbenzol, Aether, Essigsäure und der

niederen Alkohole geprüft und findet, dafs allgemein der Werth für f mit der Temperatur abnimmt, aber es bestehen in der Gröfse dieser Aenderung doch Unterschiede, so dafs beim Sauerstoff die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Werthe 2 Proc., bei Aether dagegen 3,3 Proc. beträgt. Uebrigens kann die Association nicht der einzige Grund sein, weshalb f den normalen Werth überschreitet, denn sonst müfste f bei den homologen Alkoholen immer kleiner werden, denn aus den Messungen von Ramsay und Shields geht hervor, dafs der Associationsgrad mit steigendem Molekulargewicht sinkt. Möglicher Weise steht daher f in Beziehung nicht nur mit der Association, sondern auch mit dem Molekulargewicht, doch müfste zu diesem Zwecke erst mehr Material untersucht werden. *Mr.*

Liveing und Dewar. Ueber die Brechung und die Dispersion des flüssigen Sauerstoffs und das Absorptionsspectrum der flüssigen Luft [1]). — Der flüssige Sauerstoff befindet sich in einer Glaskugel, deren Vacuummantel innen bis auf einen kleinen Spalt versilbert ist. Durch den Spalt fällt ein Lichtstrahl, so dafs die Kugel als Linse wirkt. Die Brechung und Dispersion wurde mittelst eines drehbaren Glasplattenpaares und des Theodolithen beobachtet. Als Lichtquelle diente in den meisten Fällen das Funkenspectrum zwischen Cadmiumelektroden. Ferner wurde auch Thallium-, Lithium- und Natriumlicht verwandt. Für die blaue Cd-Linie wurde $\lambda = 4416$, $\mu = 1,2249$, für die rothe $\lambda = 6438$, $\mu = 1,2211$ gefunden. Für die grüne Tha-Linie fand man $\lambda = 535$, $\mu = 1,2219$, für die rothe Li-Linie $\lambda = 6705$, $\mu = 1,2210$ und für die gelbe Na-Linie $\lambda = 5892$, $\mu = 1,2214$. Berechnet man nach Gladstone oder Lorenz die Refractionsconstante für den flüssigen und gasförmigen Zustand, so kommt man zu sehr nahe übereinstimmenden Werthen. Etwas ähnliches scheint auch für den Dispersionscoëfficienten in beiden Phasen zu gelten. Für den gasförmigen Sauerstoff ist bekannt, dafs die diffusen Absorptionsstreifen ihre Intensität mit dem Quadrate des Sauerstoffdruckes vergröfsern, was wahrscheinlich auf Bildung von complexen Molekeln zurückgeführt werden kann. Es zeigte sich für flüssigen Sauerstoff und für flüssige Luft, dafs die Absorptionsbande für eine 0,4 cm dicke Schicht von flüssigem Sauerstoff viel entwickelter war, als die einer 1,9 cm dicken flüssigen Luftschicht. Da allmählich aus der flüssigen Luft der Stickstoff verdampfte, wurde die Concentration des Sauerstoffs immer gröfser und die Absorptions-

[1]) Phil. Mag. [5] 40, 268—272.

streifen übertrafen schliefslich die des reinen Sauerstoffs an Intensität. 2,4 cm einer Schicht aus gleichen Theilen Luft und Sauerstoff zeigten stärkere Absorption als 0,4 cm reiner Sauerstoff, wie auch zu erwarten war, da der Sauerstoffdruck in der Mischung das Dreifache des reinen Sauerstoffs betrug. Ein Unterschied in den Absorptionen der flüssigen und festen Luft konnte nicht constatirt werden. Betrachtet man flüssigen Sauerstoff beim Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck und bei 1 mm, wobei eine Siedepunktserniedrigung von 17° eintritt, so sieht man bei der Flüssigkeit mit niedrigerem Siedepunkt ein viel deutlicheres Absorptionsspectrum. *Mr.*

J. H. van't Hoff. Ueber die Menge und die Natur des sogenannten Ozons, das sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors bildet[1]). — Ewan hat gefunden, dafs die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors unterhalb der Druckgrenze, wo sie gehemmt erscheint, nahezu der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes proportional ist. Dies legt den Gedanken nahe, eine äufserst minimale Menge dissociirten Sauerstoffs anzunehmen, und ferner, dafs diese Spaltstücke dann die Oxydation hervorrufen. Besteht das Gleichgewicht $O_2 \rightleftharpoons O + O$, so würde die Menge der Spaltstücke der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes proportional sein. Nimmt man an, dafs dabei entgegengesetzt geladene Ionen auftreten, so ist denkbar, dafs der reagirende Körper mit dem einen Ion reagirt, das andere aber verfügbar wird, z. B. zur Ozonbildung, Indigoentfärbung u. s. w. Für das Vorhandensein elektrischer Kräfte spricht die bei der Phosphoroxydation beobachtete Nebelbildung, die Helmholtz auch bei Wasserdampf unter dem Einflufs elektrischer Kräfte beobachtete. Auch dürfte der primär erregte Sauerstoff kein Ozon sein, denn er hemmt im Gegensatz zu diesem das Leuchten des Phosphors. Verfasser bestimmte zuerst die von Phosphor allein aufgenommene Menge Sauerstoff und dann die durch Phosphor und Indigolösung absorbirte. Die Differenz zwischen beiden Mengen gab dann die Menge des „erregten" Sauerstoffs. Aus den Versuchen geht hervor, dafs ein Atom Phosphor sehr nahe ein halbes Atom Sauerstoff activirt, und dafs dieser Werth unabhängig davon ist, ob Phosphorsäure oder phosphorige Säure entsteht. *Mr.*

Otto Brunck. Ueber Ozonbildung[2]). — Diese Arbeit bildet die Verfolgung einer Beobachtung, die Verfasser schon früher

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 411—416. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 222—247.

gemacht, nämlich dafs sich Ozon bei der Sauerstoffdarstellung aus Braunstein- und Kaliumchlorat, also bei hoher Temperatur, bildet. Dieses widerspricht der gewöhnlich adoptirten Meinung, dafs Ozon nur bei niederer Temperatur entstehe und bei höherer Temperatur äufserst unbeständig sei. Von dieser Meinung über den Zerfall ist soviel richtig, dafs es allerdings gelingt, durch Erhitzen auf 300° Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff umzuwandeln, aber der Zerfall erfolgt nicht spontan und das Ozon kann vorübergehend weit höhere Temperaturen vertragen. Zur Verwendung kam nach Siemens ozonisirter Sauerstoff mit 4 bis 5 Proc. Ozon. Leitet man dieses Gasgemenge durch ein auf 350° erwärmtes Verbrennungsrohr, so passirten 20 Proc. des Ozons unzersetzt das Rohr; fast genau so verlief der Procefs, wenn das Glasrohr mit Porcellanscherben gefüllt war. Die Eigenschaften des aus dem Braunsteinchloratgemenge entwickelten Sauerstoffs hat Mac Leod [1]) durch einen Chlorgehalt dieses Sauerstoffs zu begründen gesucht. Derselbe erhitzte das Entwickelungsgemisch im Quecksilberbade und liefs das Gas zwei U-Röhren passiren, von denen die erste mit Glasperlen gefüllt war, um mitgerissenes Chlorkalium zurückzuhalten, und die zweite mit ammoniakalischer Silberlösung, um das Chlor zurückzuhalten. Mc. Leod giebt an, dafs er das Chlorsilber zur Wägung gebracht habe und dafs der Entwickelungsrückstand eine dem Chlor äquivalente Menge freien Alkalis enthalten habe. Schon Marignac hat gefunden, dafs dem Sauerstoff aus Chlorat etwas Chlor beigemengt ist, aber er erhielt aus 50 g Chlorat nur 3 mg Chlorsilber. Verfasser hat den Versuch von Mc. Leod wiederholt unter Verwendung eines liegenden Luftbades, in dem sich die horizontal verschiebbare Zersetsungsröhre befand. Man mufs sehr vorsichtig erhitzen, da sonst die Gasentwickelung zu stürmisch vor sich geht. Zur Verwendung kam feinster gemahlener Pyrolusit und umkrystallisirtes Chlorat im Verhältnifs 2 : 1. Die Zersetzung läfst sich bei 300° bequem durchführen und ist bei 320° beendigt. Aus 11,58 g Gemisch wurden auf diesem Wege 0,00022 g Chlor in der Silberlösung gefunden. Die Menge des freien Alkalis im Rückstand liefs sich nicht titriren, angenähert wurde es colorimetrisch bestimmt durch Vergleich der Bläuungsgrade von Lackmuspapier durch die Versuchslösung und Pottaschelösung von bekanntem Gehalte. Es ergab sich, dafs die Menge des gefundenen Alkalis nur ein Achtel des gefundenen Chlors betrug und es liefs sich nachweisen, dafs der

---

[1]) JB. f. 1894, S. 370.

Chlorgehalt von mitgerissenem Chlorkalium herrührte, denn als an Stelle von Silberlösung reines Wasser vorgelegt wurde, ergab der Abdampfrückstand dieses Wassers die nämliche Silberreaction. Der Braunsteinchloratsauerstoff kann seinen intensiven Geruch also unmöglich den zuzugebenden Spuren Chlor verdanken. Erhitzt man dagegen das Gemisch auf die Zersetzungstemperatur des Braunsteins, auf 400°, so tritt ein erheblicher Zerfall des Chlorkaliums ein. Was nun die Bedingungen anbetrifft, unter denen Ozon entsteht, so gab käufliches Kaliumchlorat, für sich erhitzt, Ozon, mehrfach umkrystallisirtes dagegen nicht. Nimmt man dies reine Chlorat und die gleiche Menge Braunstein, so enthält der Sauerstoff wieder 0,3 Proc. Ozon. Mit steigendem Braunsteingehalt stieg die Ausbeute und war beim Verhältnifs 1:25 gleich 1,5 Proc. Braunstein für sich liefert bei der Versuchstemperatur von 300° kein Ozon, dagegen bei seiner Zersetzungstemperatur beträchtliche Mengen, aber nur, wenn er mit molekularem Sauerstoff in Berührung ist. Braunstein vermag also den Sauerstoff, sei es nun den der Luft oder den aus Chlorat entwickelten, zu activiren. Dies ist um so merkwürdiger, als Braunstein bei gewöhnlicher Temperatur Ozon äufserst schnell zerstört. Verfasser ist der Ansicht, dafs die Rolle des Braunsteins in diesem Falle keine katalytische ist, sondern in der Bildung von höheren Oxydationsstufen beruht, in denen das Ozonmolekül gewissermafsen präexistirt und bei dem Zerfall frei wird. Er denkt dabei besonders an die Bildung von Uebermangansäureanhydrid, das dann folgendermafsen zerfällt:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{O{=}Mn{-}O} \\ | \\ \mathrm{O{=}Mn{-}O} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array}\!\!>\mathrm{O} \;=\; \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ \mathrm{O{=}Mn} \\ | \\ \mathrm{O{=}Mn} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ | \\ \mathrm{O} \end{array}\!\!>\mathrm{O}.$$

Verfasser prüfte nun eine ganze Reihe von Metalloxyden auf ihre Fähigkeit, den Sauerstoff zu activiren, in dem er über das in einer Glasröhre für sich oder mit Kaliumchlorat gemengt befindliche Metalloxyd einen Luft- oder indifferenten Gasstrom streichen liefs, der dann eine angesäuerte Jodkaliumlösung passirte. Dabei vollziehen sich mehrere Reactionen des Ozons mit Jodkalium neben einander, so dafs schliefslich vorhanden sind: Jod, jodsaures Kali, Kaliumsuperoxyd und Kalilauge. Nach dem Ansäuern mufs man ein bis zwei Stunden mit der Titration warten, da sich das gebildete Wasserstoffsuperoxyd erst langsam zersetzt unter Abscheidung von

Jod. Beim Mangan kam reinster Pyrolusit zur Verwendung, da es nicht leicht gelingt, künstlichen Braunstein alkalifrei zu bekommen. Ein aus Nitrat hergestelltes Superoxyd war zwar alkalifrei, verhielt sich aber ebenso wie natürliches. Braunstein entwickelt bei 400° im Kohlensäurestrom kein Ozon, im Sauerstoffstrom erhitzt wurden selbst beim Erhitzen bis nahe zur Rothgluth erhebliche Mengen Ozon gebildet. 6,5 g MnO_2 gaben nach einer Stunde etwa 9,5 mg Ozon. Aehnlich wie Braunstein verhält sich Manganoxyduloxyd. Bei Kobalt wurde ein oxydulhaltiges Sesquioxyd verwandt. Es liefert auch nur bei Gegenwart von Sauerstoff Ozon, doch weniger als Braunstein. Höhere Kobaltoxyde sind in reinem Zustande nicht bekannt, doch kann man ein Product, das mehr Sauerstoff enthält als das Sesquioxyd, erhalten, wenn man Kobaltsulfat mit Natriumsuperoxyd fällt. Dieses Product liefert auch im Kohlensäurestrom Ozon. Das Nickeloxyd ist unbeständiger als die Kobaltverbindung, daher konnte aus dem Nitrat nur ein stark oxydulhaltiges Oxyd gewonnen werden, das sich aber analog den vorgenannten verhält. Von den Oxyden des Silbers scheidet das Superoxyd schon im Kohlensäurestrom erhitzt Jod aus, das Silberoxyd dagegen erst bei Gegenwart von Sauerstoff. Quecksilberoxyd gab entgegen der Erwartung in indifferenter Atmosphäre kein Ozon, dagegen in einem Sauerstoffstrom. Es scheint daher noch eine sehr unbeständige, höhere Oxydationsstufe zu existiren. Silberoxyd und Quecksilberoxyd geben mit Kaliumchlorat kein Ozon. Bleioxyd und Mennige geben selbst im Sauerstoffstrom nur wenig Ozon, vielleicht nur auf Bildung von Superoxyd beruhend, dagegen giebt das Superoxyd schon im Kohlensäurestrom Ozon. Sehr geringe Mengen Ozon liefert auch Chromoxyd im Sauerstoffstrom, Chromsäureanhydrid hingegen schon beim Erhitzen für sich. Urantrioxyd, aus Uranylammoniumcarbonat hergestellt, liefert nur schwierig im Sauerstoffstrom Ozon, mit Kaliumchlorat bildete es Kaliumuranat und Chlor. Mit Platindioxyd wurden keine sichere Resultate erhalten, während Goldoxyd mit Sauerstoff und auch in Kohlensäure Ozon liefert. *Mr.*

Fausto Sestini. Reclamation der Entdeckung der Ozonbildung aus Kaliumchlorat [1]. — Gegenüber O. Brunck macht Verfasser geltend, dafs schon G. Orosi vor 22 Jahren nachwies, dafs der Chloratsauerstoff durch Sand und geglühtes Bimssteinpulver ozonisirt wird. Chlorat, Sand und wenig Thierkohle geben unter lebhaftem Funkensprühen ein stark ozonisirtes Gas, ebenso

[1] L'Orosi 18, 5–8.

verhalten sich andere beigemengte organische Substanzen. Ein Zusatz von Kaliumhydroxyd hemmt die Bildung von Sauerstoff, der in diesem Falle ozonfrei erhalten wird. *Mr.*

M. Krüger. Das Ozon, seine Darstellung und Verwendung[1]). — Die Verwendung von Ozon als Oxydationsmittel ist vor allen Dingen deshalb sehr vortheilhaft, weil aus ihm keine neuen schädlichen Nebenproducte entstehen, wodurch der behandelte Stoff verunreinigt oder unbrauchbar wurde. Für industrielle Zwecke kommt nur die elektrostatische Darstellungsmethode in Betracht, die in sogenannten Ozonisatoren vorgenommen wird. Ozon entsteht bei der stillen oder dunkeln Entladung erst bei sehr hohen Spannungen, so dafs man für technische Zwecke, wenn man bei möglichster Ausbeute betriebssicher arbeiten will, Spannungen von 20000 bis 25000 Volt anwenden mufs, die man in Transformatoren erzeugt. Für geringere Anzahl von Ozonisatoren kann man mit Vortheil Gleichstrom verwenden, während für gröfsere Apparate Wechselstrom in Anwendung kommt. Die Ozonisatoren kann man in solche mit einer und solche mit zwei dielektrischen Schichten eintheilen. So besteht der Ozonisator von Siemens aus einer weiteren Glasröhre, in die eine unten geschlossene engere eingeschmolzen ist. Die innere Röhre wird an ihrer inneren Seite mit Stanniol belegt, die weitere an ihrer äufseren Seite und die Belege mit den Polen des Inductionsapparates in Verbindung gebracht; durch den Zwischenraum zwischen äufserer und innerer Röhre streicht dann die ozonisirende Luft. Die meisten Abänderungen des Apparates von Siemens beziehen sich auf Ersetzung des Stanniols durch andere feste oder flüssige Leiter, wie fein vertheilte Metalle, Graphitpulver, Antimonchlorür in Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure. Bei dem Apparat von Schneller sind eine ganze Reihe dünner, 75 cm langer Glasröhren zu einem System vereinigt und in die einseitig geschlossenen Röhren ragen nun abwechselnd von der einen und der anderen Seite Metalldrähte und zwar nur in einer solchen Länge, dafs keine Funkenentladung eintritt. Auf 100 qcm Elektrodenoberfläche dürfen, um schädliche Erwärmung zu vermeiden, nur 2 bis 3 Watt verbraucht werden. Die Apparate mit einer dielektrischen Schicht sind meist nach dem Princip gebaut, dafs eine Glasröhre, durch die Sauerstoff oder Luft streicht, von einer Drahtspirale umgeben ist, während in die Röhre entweder ein gerader oder auch gewundener Draht hineinragt. Mehrere solcher Röhren werden dann

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1, 43—47.

mit einander vereinigt. Etwas abweichend sind die Apparate von Tisley und Siemens gebaut, die aus einem Metallrohr, das von Kühlwasser durchflossen wird und gleichzeitig als Elektrode dient und einer damit isolirt verbundenen Glasröhre besteht, wobei der äufsere Belag meist aus Stanniol besteht. Die verwendeten Gase werden getrocknet und müssen staubfrei sein, da sonst leitende Verbindungen mit den Belegungen entstehen und die Glimmentladung aufhört. Die Ausbeute beträgt etwa 5 Proc. Die Hauptverwendung findet Ozon in der Bleicherei, beruht doch auch die Rasenbleicherei auf der geringen Ozonmenge der Luft. Vor der Chlorkalkbleiche hat die Ozonbleiche den grofsen Vorzug, die Gewebe nicht anzugreifen und keine schädlichen Abwässer zu liefern. Weitere Verwendungsgebiete sind die Entfärbung des Zuckers und das Entfuseln des Alkohols. Von grofsem Werthe kann das Ozon vielleicht noch als bactericides Mittel zur Wasserreinigung werden. *Mr.*

August Schneller und W. J. Wisse. Verfahren, Sauerstoff zu ozonisiren [1]. — Das Verfahren bezweckt, bei der üblichen elektrischen Ozonbildung die Möglichkeit einer Flammenbogenbildung vollständig auszuschliefsen. Man erreicht dies dadurch, dafs man zwischen Stromquelle, z. B. den Transformator für hochgespannte Ströme, und den Entladerflächen einen Widerstand einschaltet und dann zwischen den leitenden Entladerflächen die dunkeln Entladungen herbeiführt. *Op.*

Henry Tindal. Verfahren zur Ozonerzeugung [2]. — Die elektrischen Ozonerzeugungsapparate, bei welchen eine Hintereinanderschaltung von mehreren Durchladungsabtheilungen stattfindet und mittelst dunkler elektrischer Ladungen molekulare oder chemische Veränderungen von Gasen, Gasgemischen u. dergl. hervorgerufen werden, sind dahin abgeändert, dafs zwischen den einzelnen Durchladungsabtheilungen Kühlvorrichtungen für die durchstreichenden, in den vorher passirten Abtheilungen erwärmten, molekular oder chemisch veränderten gasförmigen Stoffe angeordnet sind. *Op.*

Siemens und Halske, Otto Keferstein sen. und jun. Anwendung von Säuren beim Bleichen mit Ozon [3]. — Das zu bleichende Fasermaterial wird beim Ozonisiren angesäuert, am besten mit Salzsäure, von welcher etwa 75 kg von 25 Proc. HCl auf 10 Ctr. Waare erforderlich sind, und vor der weiteren Behandlung mit Chlorkalk wieder gut ausgewaschen. Das Ver-

[1]) D. R.-P. Nr. 80946. — [2]) D. R.-P. Nr. 83298. — [3]) D. R.-P. Nr. 78839.

fahren beruht auf Beobachtungen, welche bei einer gröfseren Bleichanlage gemacht wurden, in welcher die Rasenbleiche durch eine Bleichung mit künstlich erzeugtem Ozon ersetzt war. *Op.*

A. Besson. Ueber einige Oxydationswirkungen von ozonisirtem und belichtetem Sauerstoff[1]). — Ebenso wie ozonisirter Sauerstoff wirkt Sauerstoff auch im Sonnenlicht auf Perchloräthylen, C_2Cl_4, unter Bildung von Trichloracetylchlorid und etwas Phosgen ein. Es konnte bei diesem Versuch auch festgestellt werden, dafs der Sauerstoff bei geringeren Drucken lebhafter einwirkt. Schichtet man in einer zugeschmolzenen Röhre Perchloräthylen und eine concentrirte wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd über einander und belichtet die Röhre, so bemerkt man beim Oeffnen einen Druck, der von durch die Zersetzung gebildeter Kohlensäure herrührt; gleichzeitig sind dann Salzsäure und Trichloressigsäure vorhanden. Phosphortrichlorid absorbirt ozonisirten Sauerstoff sehr schnell und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Ebenso wandelt sich durch Sauerstoff im Sonnenlicht Phosphortrichlorid sehr leicht in Phosphoroxychlorid um. Auf Phosphortribromid wirkt ozonisirter Sauerstoff ein unter Bildung zunächst von Phosphorigsäureanhydrid, das auf diese Weise disponibel gewordene Brom verwandelt aber weiterhin einen Theil des Tribromids in das Pentabromid. Der Versuch mit belichtetem Sauerstoff ergab dasselbe, nur konnte noch das Auftreten von Oxybromid constatirt werden. Beim Arsentrichlorid wurde bei 0° eine regelmäfsige Verdrängung des Chlors durch Ozon bemerkt, aber die Flüssigkeit blieb nahezu klar; erst beim Erwärmen auf 50° wurde die trübe Flüssigkeit gelatinös und enthielt dann neben unverändertem Chlorid der Hauptsache nach Pentoxyd und wenig Trioxyd. Belichteter Sauerstoff wirkt dagegen auf das Arsentrichlorid nicht ein. Schwefelkohlenstofflösungen von Phosphorjodiden reagiren sowohl mit Ozon als auch mit belichtetem Sauerstoff, doch verlaufen dabei complexere, nicht völlig aufgeklärte Reactionen. *Mr.*

H. Wolpert. Ueber die Zerstörung von Gerüchen, insbesondere des Tabakrauches mit Hülfe der Elektricität[2]). — Zur Zerstörung von Gerüchen und Tabakrauch in der Zimmerluft ist ein *Elektrodesinfector* empfohlen worden, der durch Ozonbildung wirken soll. Er besteht im Wesentlichen aus einem langen Platindraht, der isolirt auf ein Metallstativ aufgezogen ist und durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Um den

[1]) Compt. rend. 121, 125—128. — [2]) Hyg. Rundsch. 5, 589—592.

Apparat zu prüfen, wurden in zwei neben einander stehenden gleich grofsen Glaskästen je eine Cigarre mit Hülfe eines Blasebalges gleichmäfsig verraucht. Der eine Kasten enthielt den Desinfector; hinter beiden befand sich gedrucktes Papier, welches als Kriterium für die Rauchdichte dienen sollte. Da durch die heifsen Drähte der den Apparat enthaltende Kasten erwärmt wurde, mufste der andere Kasten von aufsen her angeheizt werden. Der Versuch dauerte im Ganzen zwei Stunden; in dem Apparatkasten war der Rauchgeruch nach 25 Minuten verschwunden, während er im Controlkasten noch nach zwei Stunden bestand. Die Schriftproben waren durch den ersteren hindurch stets lesbar, während dies im letzteren nicht immer möglich war, zeitweise sogar die Papierränder unsichtbar waren. Die Luft des Apparatkastens zeigte eine starke Ozonreaction, die des anderen keine. Dieselben Resultate wurden erhalten, als der Platin- durch einen Eisendraht und die Cigarre durch Magnesiumband oder Salpeterpapier ersetzt wurden. Andere, Ozon zum Theil in reichlicher Menge liefernde Apparate und Mittel, wie die Ozonlampe, verdunstendes Ozonogen, verdunstender alter Aether, übten nicht dieselbe Wirkung aus wie der Desinfector; dagegen entstand Ozon, wenn Platindrähte in rauchfreier Luft zum Glühen gebracht wurden. Glühten die Drähte nicht ersichtlich, so war weder bezüglich der Rauchzerstörung noch der Ozonbildung irgend eine Wirkung zu erkennen. Verfasser kommt zu dem Schlusse, dafs allein die glühenden Drähte rauchverzehrend wirken, dafs die Ozonbildung ohne Einflufs ist und dafs die Elektricität als solche bei der Wirkung des Apparates überhaupt nicht in Betracht kommt, vielmehr nur dazu dient, die Drähte zum Glühen zu bringen. In einem Zimmer ist der Apparat, wie ein Versuch gezeigt hat, überhaupt unwirksam. Es wurde ferner festgestellt, ob Sonnenlicht und elektrisches Bogenlicht auf den Rauch einwirken. Zwei Glascylinder von gleichen Ausmessungen, von denen der eine schwarz umhüllt war, wurden auf die Lichtquellen gerichtet und gleichmäfsig mit Tabakrauch gefüllt. Eine Einwirkung war nicht zu erkennen. Als aber zwei Flaschen, die je 100 ccm mit Tabakrauch imprägnirtes Wasser enthielten, und von denen die eine schwarz umhüllt war, dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, zeigte sich ein Unterschied. Der Inhalt der schwarzen Flasche roch nach achttägiger Belichtung scharf nach Tabak und war gelb und trüb; der der weifsen Flasche roch kaum mehr nach Tabak und war nahezu farblos und klar. Der Verbrauch von Kaliumpermanganat war in beiden Flüssigkeiten aber fast derselbe. *Smdt.*

Victor Meyer und Wilhelm Raum. Ueber die andauernde Einwirkung schwacher Erhitzung auf Knallgas [1]). — Die Möglichkeit der Wasserbildung aus Knallgas bei niederer Temperatur wird von den meisten Chemikern verneint, von anderen dagegen behauptet, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur Wasserbildung eintritt, dafs aber die Reactionsgeschwindigkeit eine äufserst minimale ist, so dafs die Menge des gebildeten Wassers unmerklich bleibt. Wahrscheinlich gemacht wird diese Annahme noch besonders dadurch, dafs Katalysatoren, wie Platinmohr, auch bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction in eine solche von beträchtlicher Geschwindigkeit verwandeln und es ist wohl anzunehmen, dafs Katalysatoren wohl die Reactionsgeschwindigkeit ändern können, aber nicht eine ohne Gegenwart des Katalysators nicht vorhandene Reaction einleiten können. Frühere Versuche des Verfassers haben nun ergeben, dafs auch nach zweijähriger Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur eine Contraction des Knallgases nicht eintritt. Verfasser haben nun weiter gefunden, dafs die Temperatur, bei welcher eben keine Reaction, selbst bei mehrtägigem Erwärmen mehr eintritt, ungefähr bei 300° liegt. Doch wurde bei dieser Temperatur Wasserbildung beobachtet, als die Knallgasproben in zugeschmolzenen Gefäfsen 65 Tage und Nächte ununterbrochen auf ca. 300° erhitzt wurden. Nur drei Versuche konnten zu Ende geführt werden, da die übrigen Gefäfse gesprungen waren. Es waren gebildet worden: I. 9,5 Proc., II. 0,4 Proc. und III. 1,3 Proc. Wasser. Das Auftreten so ungleichförmiger Resultate kann nicht Wunder nehmen, da wir über den katalytischen Einflufs der Oberflächen der Glasgefäfse aufser seiner Existenz nichts Genaueres wissen. Bei 350°, d. h. im Quecksilberdampf, hatten sich in 50 Stunden 1,6 Proc. H_2O, in 60 Stunden 1 bis 1,6 Proc., in 120 Stunden 1,9, 16,4, 0,5, 0,7, 1,2 Proc. H_2O gebildet. Als Knallgaskugeln 218 Tage hindurch ununterbrochen im kochenden Wasserbade erhitzt wurden, war keine nachweisbare Reaction eingetreten. *Mr.*

P. Volkmann. Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 0° und 40° [2]). — Unter *wahrer* Oberflächenspannung versteht Verfasser die, die von reinem Wasser mit *reiner* Oberfläche ausgeübt wird. Zunächst konnte Verfasser an einer Prüfung seines Röhrenmaterials feststellen, dafs die Steighöhen unabhängig sind von der Qualität der Röhrenwandung. Da bei der Messung der Steig-

[1]) Ber. 28, 2804—2807. — [2]) Ann. Phys. 56, 456—491.

höhen leicht ein Fehler durch Verdunsten hervorgerufen werden kann, so wird das Niveau durch ein capillares Heberrohr, das mit dem Zuflufs verbunden ist, constant gehalten. Das Erwärmen geschah elektrisch mittelst eines Platindrahtes und liefs sich auf 0,01 bis 0,02° C. constant halten. Die sehr grofse Zahl von Messungen ist tabellarisch zusammengestellt. Zur Controle wurden noch Toluol, Benzol und Anilin untersucht. *Mr.*

Anderson und J. A. Mc Clelland. Ueber die Temperatur der gröfsten Dichtigkeit des Wassers und sein Ausdehnungscoëfficient in der Nähe dieser Temperatur [1]. — Die Bestimmung geschah mittelst eines Dilatometers. Als wesentlichen Fortschritt bezeichnen die Verfasser ihre Methode deshalb, weil es ihnen durch Einfüllen einer bestimmten Menge Quecksilber in die Dilatometerkugel gelingt, den für das Wasser bestimmten Raum constant zu halten. Dadurch werden die beobachteten Volumänderungen den wirklichen und nicht wie bei früherer Anordnung den scheinbaren entsprechen. Die Messung der Ausdehnung geschieht durch Ablesen der Quecksilbersteighöhen, die Temperatur wurde durch ein in $^1/_{10}{}^0$ getheiltes Thermometer beobachtet. Für die Drucke 1, $1^1/_2$ und 2 Atmosphären ergaben sich als gröfste Dichte die Werthe 4,1844°, 4,1823° und 4,1756°. Der Werth für Atmosphärendruck liegt also höher, als gewöhnlich angenommen wird. In der Discussion werden berechtigte Zweifel über die genügende Genauigkeit der Temperaturbeobachtungen ausgedrückt. *Mr.*

Stéphane de Lannoy. Ueber die Ausdehnung des Wassers [2]. — Verfasser bestimmt die Ausdehnung des Wassers zwischen 15 und 84° C. dilatometrisch. Seine Dilatometer fassen nur etwa 5 ccm; ein Theilstrich der Röhre entspricht 0,00007 des Gesammtvolumens. Er arbeitet in einem 35 Liter fassenden Bade, dessen Temperatur mit einem von der Reichsanstalt geaichten Thermometer bestimmt wird. Auf Aenderungen des Nullpunktes in Folge der Verdampfung von Wasser, auf die Zusammendrückbarkeit des Wassers und die geringe Contraction des Glaskörpers wird keine Rücksicht genommen. Das Volumen ist nur auf 0,02 Proc. bekannt, der Ausdehnungscoefficient des Glases nur auf 4 Proc. Thermometer und Dilatometer können eine bis 0,08° verschiedene Temperatur gehabt haben. Trotzdem stimmen die mit verschiedenen Apparaten und Wassersorten erhaltenen Werthe bis auf höchstens 0,00006 Einheiten überein. Verfasser vergleicht seine Daten mit

[1]) Chem. News 71, 74—75. — [2]) Compt. rend. 120, 866—868.

denen von Rosetti[1]), die er nach Chappuis auf das Wasserstoff-thermometer reducirt.

Grad	d. L.	R.	Grad	d. L.	R.
0	1,00000	1,00000	53,23	1,01324	1,01331
15,40	1,00073	1,00076	55,28	1,01433	1,01431
19,73	1,00158	1,00155	58,10	1,01574	1,01575
21.96	1,00200	1,00201	63.59	1,01864	1,01865
22,20	1,00213	1,00208	69,99	1,02231	1,02236
28,63	1,00376	1,00375	70.10	1,02244	1,02243
30,64	1,00436	1,00428	72,12	1,02263	1,02369
36.00	1,00614	1,00614	83,94	1,03138	1.03134
47,60	1,01075	1,01068			

W. A. R.

Sir John Conroy. Ueber den Brechungsexponenten des Wassers zwischen 0° und 10° [2]). — Verfasser hat die Brechungs-indices für Wasser von 0 bis 10° einer Neubestimmung unterzogen vor allem in der Absicht, den Einfluſs des Dichtemaximums auf den Brechungsexponenten kennen zu lernen. Das Wasser wurde in ein Steinheil'sches Prisma gebracht, auf die Versuchstemperatur abgekühlt und nun für Natriumlicht das Minimum der Ablenkung bestimmt. Die Resultate werden graphisch dargestellt und aus der Curve folgende Werthe abgenommen:

t Grad	Brechungs-exponent	*t* Grad	Brechungs-exponent
0	1,33397	5	1,33389
1	1,33397	6	1,33385
2	1,33396	7	1,33382
3	1,33394	8	1,33378
4	1,33392	9	1,33375

Aus diesen Werthen geht hervor, daſs der Brechungsexponent stetig mit sinkender Temperatur ansteigt, aber mit dem Unterschied, daſs oberhalb 4° die Differenzen gröſser sind als unterhalb dieser Temperatur. Ein Vergleich mit der Dichtecurve lehrt ferner, daſs eine einfache Beziehung zwischen Brechungsexponent, Temperatur und Dichte nicht besteht. *Mr.*

H. W. Vogel. Die farbigen Wässer der Grotten von Capri, der Schweizer Eishöhlen und der Yellowstonequellen[3]). — Im An-

[1]) Ann. chim. phys. [4] 10. — [2]) Proc. Roy. Soc. 58, 228—234. — [3]) Ann. Phys. [N. F.] 54, 175—177.

schlufs an eine frühere Beobachtung[1]) in der blauen Grotte auf Capri hat Verfasser das Wasser der grünen Grotte auf Capri untersucht; während der Himmel rein blau war, war das Meerwasser in der Grotte blaugrün und warf grüne Reflexe auf die gelblichen Felswände. Mit dem Spectroskop fand man nur eine Absorption im rothen Ende des Spectrums, während kurz vor der Einfahrt zur Grotte sich ein wunderbar blauer Fleck Meerwasser befand, der auch den Absorptionsstreifen des Wassers der blauen Grotte gab. Längs der Küste wurden weitere scharf abgegrenzte blaue Flecke umgrenzt von blaugrünem Wasser gesehen, die scheinbar stationär waren. Dagegen wurden in der rothen Grotte keine auffallenden Erscheinungen, auch kein rothes Licht beobachtet. Der Firnschnee des Berner Oberlandes, wenn man ein etwa 1 m tiefes Loch einbohrt, erscheint auf dem Grunde blau, die Absorption war dieselbe wie in den Gletscherhöhlen des Grindelwald- und Rhônegletschers. Die Geysirbecken im Yellowstonepark sind mit ausgesprochen grünem Wasser gefüllt. *Mr.*

Arthur Schuster und William Gannon. Eine Bestimmung der specifischen Wärme des Wassers in internationalen elektrischen Einheiten[2]). — Verfasser haben die specifische Wärme des Wassers und das mechanische Wärmeäquivalent einer Neubestimmung unterzogen, indem sie Wasser durch einen Draht, in dem ein Strom constanter Potentialdifferenz fliefst, erwärmten. Die Elektricitätsmenge wird durch ein Silbervoltameter bestimmt. Sie fanden das Wärmeäquivalent bei 19,1° $J = 41905$ Joule auf ein Stickstoffthermometer bezogen. Rechnet man diesen Werth in Meterkilogramm um, so erhält man die Zahl *427,18 mkg*[3]) bei 19,1°. Bei 15° würde der Werth 427,37 mkg[3]) betragen. Den Schlufs bilden kritische Betrachtungen über die von Joule, Rowland, Miculescu und Griffith erhaltenen Werthe. *Mr.*

E. H. Griffith. Die latente Verdampfungswärme des Wassers. Auszug[4]). — Das Calorimeter wurde mit Glasröhren in einem Raume, der constant auf der Temperatur Θ_0 gehalten wurde, aufgehängt und in das Calorimeter das zu verdampfende Wasser in einer silbernen Flasche hineingestellt. Als Calorimeterflüssigkeit diente ein sehr klares Kohlenwasserstoffgemisch, das mit einem Rührer von 320 Touren in der Minute bewegt wurde. Der Wärmeverlust durch Verdampfen wurde compensirt durch

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. 156, 236. — [2]) Proc. Roy. Soc. 57, 25—31. — [3]) Umgerechnet aus den „Footpounds" der Verfasser. — [4]) Proc. Roy. Soc. 57, 212—223.

einen elektrischen Heizdraht, dessen Enden eine bekannte Potentialdifferenz aufwiesen. So wurde die Temperatur des Calorimeters Θ nahezu constant gleich Θ_0 gehalten. Kleine Unterschiede wurden mittelst eines Platindifferentialthermometers genau bis 0,0004° gemessen, geschätzt bis 0,0001°. Es ergab sich, dafs es nicht gelingt, constante Werthe zu erhalten, wenn man die Verdampfung unter Durchleiten eines Luftstromes vornimmt, mit Stickstoff dagegen ergaben sich in den zwei angestellten Versuchen dieselben Werthe, wie nach der endlich angewendeten Methode, bei der tropfenweise das Wasser in die Flasche gelangt und hier unter Minderdruck schnell verdampft. Bei 40,15° betrug die latente Verdampfungswärme 572,6, bei 30,00° dagegen 578,70. Verfasser discutirt des weiteren die Werthe von Regnault und Dieterici und findet, dafs die latente Verdampfungswärme bei einer beliebigen Temperatur Θ nach der Gleichung $L = 596,73 - 0,6010\,\Theta$ berechnet werden kann. *Mr.*

André Delebecque und Alexandre Le Royer. Ueber die Gase, welche in der Tiefe des Genfer Sees gelöst sind [1]). — Mit einem besonders construirten Apparate, auf dessen Beschreibung hier verzichtet werden mufs, haben Verfasser in den Tiefen von 250 und 290 m (die gröfste Tiefe des Sees beträgt 310 m) Wasserproben entnommen und die in dem Wasser gelöste Gasmenge bestimmt. Aus den diesbezüglichen Untersuchungen werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Die Menge Gas, die im Wasser des Genfer Sees gelöst ist, ist unabhängig von dem Wasserdruck, in der Tiefe scheint in Folge der niederen Temperatur etwas mehr Gas gelöst zu sein als an der Oberfläche. 2. Die Menge des gelösten Gases entspricht der Löslichkeit der Luft bei den Temperaturen, bei denen das Wasser gesammelt ist. *Tr.*

J. J. Couvée. Beitrag zur Untersuchung der im Dünenwasser aufgelösten Gase [2]). — Das Dünenwasser besitzt die auffallende Eigenschaft, ammoniakalische Silbernitratlösung zu reduciren. Verfasser hatte früher schon wahrscheinlich gemacht, dafs diese Reductionswirkung auf der Gegenwart von Ferrohydrocarbonat beruht. Nun hat Verfasser auch noch die gelösten Gase auf etwaige Reductionswirkung untersucht, fand aber das Dünenwasser frei von salpetriger Säure, von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Kohlenoxyd, dagegen war aufser Luft und Kohlensäure wahrscheinlich Methan vorhanden. *Mr.*

---

[1]) Compt. rend. 120, 1438—1440. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 12—17.

André Delebecque. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung des Wassers an der Oberfläche und in der Tiefe der Seen[1]. — An der Oberfläche der Seen enthielt das Wasser weniger Kalk als in der Tiefe; diese Thatsache wird nach dem Verfasser nicht nur durch eine directe Entkalkung in Folge des organischen Lebens veranlafst, sondern ist auch eine Folge der höheren Temperatur an der Oberfläche, durch die das Bicarbonat zersetzt wird. An der Oberfläche absorbiren auch unter dem Einflusse des Lichtes die Algen Kohlensäure, während die Lebewesen in der Tiefe Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben, so dafs dort gröfsere Mengen Kalk als Bicarbonat gelöst bleiben können. *Kpl.*

K. Natterer. Tiefseeforschungen im Marmarameer[2]. — Verfasser bespricht sehr ausführlich die hydrologischen Verhältnisse des Marmarameeres. Das Oberflächenwasser besafs eine geringere Dichte und dementsprechend weniger Salz, als der Unterstrom. Die Temperaturschwankungen werden bei 300 m Tiefe nahezu gleich Null, die Temperatur beträgt dann 14,1 bis 14,6°. Sauerstoff ist im Wasser zur Genüge vorhanden, dagegen fehlt im Gegensatze zum Schwarzen Meere das Schwefeleisen im Grundschlamm. Organische Substanzen sind nur in geringem Umfange vorhanden. Das Aufsteigen von Tiefenwasser läfst sich durch die dann stets vorhandene Reaction auf Nitrite nachweisen. Im Allgemeinen reagirt das Marmarawasser stets alkalisch. *Mr.*

H. Kurth. Ueber die gesundheitliche Beurtheilung der Brunnenwässer im bremischen Stadtgebiete, mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Ammoniumverbindungen und deren Umwandlungen[3]. — Die vom Verfasser aufgestellten Schlufssätze dieser sehr umfangreichen Arbeit sind folgende: 1. Zunächst solle man dafür sorgen, dafs die Brunnenanlagen eine einwandfreie Bauart aufweisen und in möglichst grofser Entfernung von den Schmutzstätten des menschlichen Verkehrs sich befinden. Die geringste zulässige Entfernung von den letzteren bedarf in jedem Falle einer besonderen Beurtheilung. Bei Brunnen für gewöhnlichen Bedarf (1 bis 20 cbm täglich), die in Sandschichten eingelegt sind, welche Grundwasserströmungen nur andeutungsweise erkennen lassen, genügt ein von Schmutzstätten nicht berührter Umkreis von 10 m Radius. 2. Die Ermittelung des schützenden Grenzbereiches kann mittelst chemischer als auch bacteriologischer

[1] Arch. ph. nat. [3] 33, 396. — [2] Monatsh. Chem. 16, 405—595. — [3] Zeitschr. Hyg. 19, 1—60.

Untersuchungen vorgenommen werden. 3. Die bisher aufgestellten sogenannten „Grenzwerthe“ für das natürliche Vorkommen von Ammoniak, salpetriger und Salpetersäure im Grundwasser bedürfen, sofern es sich um Bodenschichten jüngeren Ursprungs handelt, insonderheit in alluvialen Erdschichten, einer wesentlichen Erweiterung. Da sie, gemäfs dem wechselnden Gehalte solcher Bodenschichten, an organischer Substanz schon auf engem Raume grofse Schwankungen zeigen, so wird um so mehr die Verwerthung ihrer Mengenbeobachtung für die Auffindung des Zutritts von Spuren der Abwässer unmöglich. 4. In Gegenden, wo das tiefere Grundwasser reichlich Ammoniak enthält, kann die salpetrige Säure in Mengen bis zu 2 mg im Liter im Brunnenbereich des Grundwassers sich ansammeln. 5. In solchen Gegenden vermögen sich im Brunnenbereich des Grundwassers einwandsfrei erbauter und sicher gelegener Brunnen eine Anzahl auf fleischwasserhaltigen Nährböden nicht auskeimender Bacterienarten in grofser Menge und dauernd anzusiedeln. *Tr.*

F. v. d. Feen. Ueber die oxydirbaren Stoffe im Wasser [1]. — Als Factoren, welche bei der Selbstreinigung der Flüsse eine Rolle spielen, werden ziemlich allgemein angesehen: die Ablagerung der schweren anorganischen und organischen Verunreinigungen, die Verdünnung durch reinere Zuflüsse, die Reinigung durch Mikroorganismen, welche die organischen Stoffe zerlegen, die Oxydation der organischen Stoffe durch Luft und Sonnenlicht, die Reinigung durch Wasserpflanzen, die Reinigung durch Algen, chemische Niederschlagsbildungen aus Humusstoffen durch Aluminiumsalze. In der Abhandlung wird hauptsächlich die Frage erörtert, welche Rolle die Mikroorganismen, die Wasserpflanzen und die Algen bei der Reinigung des Wassers spielen und welchen Antheil sie im Besonderen an der Herabsetzung der Permanganatzahl für oxydirbare organische Substanz haben. Es wurde gefunden, dafs selbst bei stark mit Fäcalien verunreinigtem Wasser die oxydirbaren Stoffe nach fünf Tagen um 30 Proc. abgenommen hatten, wenn die Gegenwart von Sauerstoff ausgeschlossen war. Bei Anwesenheit desselben war diese Abnahme bedeutend geringer. Verfasser schreibt diesen günstigen Erfolg der Thätigkeit der Bacterien zu und kommt zu dem Schlufs, dafs diese bei der Selbstreinigung der Flüsse eine grofse Rolle spielen. Von Wasserpflanzen wurden besonders *Elodea canadensis* und *Cerato-*

[1]) Dissertationsschr. Leyden 1895; Ref.: Centralbl. f. Bacteriologie 18, I, 448–450.

phyllum submersum berücksichtigt. Ein besonderer Einfluſs derselben auf die biologische Wasserreinigung konnte nicht festgestellt werden; die Pflanzen verhielten sich annähernd neutral. Dagegen wurde beobachtet, daſs beide Arten mechanisch reinigend wirken, indem sie Unreinheiten des Wassers mit den kleinen Stacheln festhalten, mit denen ihre Blätter bedeckt sind. Algen wirken eher verschmutzend als reinigend, was durch das Absterben und die darauf folgende Verwesung derselben bedingt wird. *Smdt.*

H. J. van't Hoff. Eigenthümliche Selbstreinigung der Maas vor Rotterdam [1]. — Während des Ueberganges zwischen Fluth- und Ebbeströmung findet in der Maas eine Zeit lang ein vollständiger Stillstand des Wassers, das sogenannte „Kentern", statt, welches bis oberhalb der Schöpfstelle des Rotterdamer Wasserwerkes sich bemerklich macht. Innerhalb 24 Stunden treten diese Ruhezustände viermal ein. In vier graphischen Darstellungen wird ein Bild von dem bacteriologischen Zustande des Fluſswassers einige Stunden vor, während und nach dem Kentern gegeben. Danach ist während dieses Vorganges eine ganz bedeutende Abnahme der Bacterienzahl zu verzeichnen; es findet also dabei eine beträchtliche Reinigung des Wassers statt und zwar um etwa 50 Proc. des Bacteriengehaltes. Da das zu filtrirende Wasser von dem Werke ungefähr zwei Stunden nach dem dem höchsten Wasserstande entsprechenden Kentern geschöpft wird, gelangt ein sehr gutes Wasser in die Leitung, obwohl die Stadt alle ihre Abfallstoffe in den Fluſs führt und der Verbrauch ein sehr bedeutender ist. Die Reinigung des Wassers während des Stillstandes ist eine so starke, daſs vom Boot aus mit bloſsem Auge das Ablagern des Schmutzes beobachtet werden kann. Während der Strömung dagegen ist die Reinigung nur eine geringe. Einen günstigen Einfluſs bei der Reinigung der Maas übt allerdings auch die groſse, innerhalb 24 Stunden etwa 50000000 cbm betragende, an der Stadt vorbeiflieſsende Wassermenge aus. *Smdt.*

Rudolf Blasius und H. Beckurts. Verunreinigung und Reinigung der Flüsse nach Untersuchungen des Wassers der Oker [2]. — Die Abhandlung giebt die Resultate einer im amtlichen Auftrage vorgenommenen umfassenden Untersuchung der Wasserverhältnisse der Stadt *Braunschweig* wieder. Braunschweig nimmt das Wasser für die städtische Leitung seit dem Jahre

[1] Centralbl. f. Bacteriologie 18, I, 265—269. — [2] Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 27, 337—360.

1865 aus der *Oker*; dasselbe wird geklärt und filtrirt und hatte sich in der ersten Zeit als einwandsfrei erwiesen. Als jedoch die Menge der aus Städten und industriellen Anlagen, namentlich Zuckerfabriken, stammenden Abwässer gröfser wurde, verschlechterte es sich soweit, dafs es hygienisch nicht mehr unbedenklich erschien. Die Wassermengen des Flusses sind sehr verschiedene; die Qualität wechselt mit der Zeit und dem Orte der Probeentnahme. Unterhalb der gröfseren Städte zeigt das Wasser eine sehr erhebliche Verschlechterung in chemischer und bacterioskopischer Beziehung, und zwar zu allen Jahreszeiten. Aufserdem findet aber eine starke Verunreinigung in der Zeit vom September bis Januar jeden Jahres während der Zuckercampagne statt; namentlich auf Rechnung der Abwässer aus den Zuckerfabriken ist die schlechte Beschaffenheit des Okerwassers zu setzen. Die Untersuchungen der Verfasser erstreckten sich zunächst darauf, festzustellen, wie weit die Selbstreinigung des Flusses ginge, und welche Factoren dabei eine Rolle spielen. Das wichtigste Moment bei der Selbstreinigung ist die gehörige Verdünnung der verunreinigenden Zuflüsse. Diese Bedingung war bei der Oker nicht immer einzuhalten; zeitweise führten die zwölf in Betracht kommenden Zuckerfabriken so grofse Mengen organischer Substanz in den Flufs, dafs die Braunschweiger Filter versagten. Im Jahre 1884/85 betrug diese Menge für rund 7,1 Mill. Centner verarbeitete Rüben 56728 Centner, die sich auf etwa 50000000 cbm Wasser vertheilten. Weiter spielt der Zutritt der atmosphärischen Luft eine grofse Rolle. In dieser Beziehung ist der Verlauf der Oker ein für die Selbstreinigung sehr günstiger, da sie sich in vielen Windungen durch die Wiesen dahinschlängelt. Ein Beweis für die Störung, die die Selbstreinigung durch ungenügenden Luftzutritt erleidet, wird durch die Thatsache erbracht, dafs, sobald eine continuirliche Eisdecke den Flufs überzog, das Wasser schlechter wurde. Auch die Temperatur der Luft sowohl, als auch des Wassers üben einen Einflufs aus, indem bei niederen Temperaturen die Selbstreinigung geringer ist, als bei höheren. Ueber die Einwirkung des Sonnenlichtes sind keine besonderen Beobachtungen gemacht worden, vielmehr wird auf die diesbezüglichen Untersuchungen Buchner's[1]) verwiesen. Diese verschiedenen Momente wirken nicht jedes für sich getrennt, sondern zusammen in den verschiedensten Combinationen, so dafs bald sehr günstige, bald ungünstige Bedingungen für die Wasserreinigung vorhanden

[1]) Arch. f. Hyg. 17, 179 ff.

sein können. Die Verfasser kommen auf Grund ihrer langjährigen Erfahrungen zu dem Schlufs, dafs für diejenigen Städte, welche ihren Bedarf aus einem verhältnifsmäfsig wenig Wasser führenden Flufs nehmen, die Selbstreinigung unter Umständen nicht soweit reicht, dafs gute Kiesfilter ein brauchbares Wasser aus dem Flufswasser machen können. Auch die sogenannte chemische Klärung (Absetzen in Klärbassins nach Zusatz von Kalk) reicht nicht immer aus, so z. B. nicht, wenn Abwässer von Zuckerfabriken die Verunreinigung bedingen, dagegen liefert das Verfahren, die Abwässer vor der Einleitung in die Flüsse über *Rieselwiesen* laufen zu lassen, sowohl in bacterieller, wie auch in chemischer Hinsicht gute Resultate. Diese Mafsregel wurde 1891 zwangsweise im Herzogthum Braunschweig eingeführt, und zwar wurden anfänglich auf 100 Centner tägliche Rübenverarbeitung zwei Morgen Rieselwiesen vorgeschrieben. Während vor der Einführung der Rieselung im December oberhalb der Stadt Braunschweig in 100000 Thln. durchschnittlich fast 29,8 Thle. organischer Substanz waren, enthielt es nach der Rieselung 1891 = 8,3 Thle., 1892 = 9,9 Thle., 1893 = 6,7 Thle.; die Anzahl der Keime in 1 ccm betrug vor der Rieselung 161136, nach der Rieselung 1891 = 8934 Keime, 1892 = 7634 Keime, 1893 = 1552 Keime. Die einmaligen Ausgaben für die Rieselwiesen sind sehr bedeutend, dafür werden aber die wiederkehrenden Ausgaben für Chemikalien gespart und auf den Wiesen reichliche und mehrmalige Grasernten gemacht. Auf Grund der günstigen Erfahrungen sollen auch die städtischen Abwässer vor dem Einlauf in die Oker durch Rieselfelder gereinigt werden. Endlich konnten auch bezüglich der Wirksamkeit der Kies- und Sandfilter zahlreiche Erfahrungen gesammelt werden, welche darthun, dafs diese Filter an und für sich gut wirken, sobald für eine genügende und sachgemäfse Reinigung derselben Sorge getragen wird und die sonstigen Bedingungen nicht zu ungünstige sind. Am Schlufs der Arbeit sind die Erfahrungen der Untersuchungen in Form von Schlufssätzen zusammengestellt; die Einzelergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben worden. *Smdt.*

Edmont Delhotel. Ueber chemische Wasserreinigung[1]. — Für die Verwendung chemischer Agentien zur Wasserreinigung ist es vor allem wichtig, dafs die Agentien mit dem Wasser schnell durchmischt werden. Verfasser hat daher ein Schnellsandfilter construirt, welches automatisch das Reagens zur Ver-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 286—293.

theilung bringt. Ferner bespricht Verfasser die Rolle einiger Agentien, wie Kalk, Soda, Alaun, Permanganat, bei der Wasserreinigung. *Mr.*

E. H. Hankin. Die Desinfection der Brunnen[1]). — Verfasser hat Versuche angestellt, verdächtiges Brunnenwasser in verseuchten Orten durch Zusatz desinficirender Mittel trinkbar und unschädlich zu machen. Er fand Zusätze von 1 Thl. Kalk auf 1000 Thle. Wasser besonders wirksam. Der Kalk wird wiederholt mit dem Wasser verrührt; er tödtet die Keime ab und reifst beim Absetzen die schädlichen Bestandtheile mit nieder. Ein Wasser in Agra mit 30 000 Keimen im Cubikcentimeter enthielt eine Stunde nach der Behandlung 400, nach 30 Stunden nur noch 48 Keime. Vollständig keimfreies Wasser wurde durch einmaligen Kalkzusatz nicht erhalten; doch wurden in 10 von 14 Brunnen, welche cholerabacillenhaltiges Wasser führten, durch Kalkzusatz alle Cholerakeime vernichtet. *Smdt.*

E. van Ermengem. Die Sterilisation des Wassers durch Ozon[2]). — Durch die Versuche Ohlmüller's[3]) ist gezeigt worden, dafs Wasser durch ozonisirte Luft von seinem Bacteriengehalt befreit werden kann, wenn nicht die Menge der gelösten organischen Substanz eine allzu grofse ist. Eine Anwendung in der Praxis scheint das Verfahren bisher nicht erfahren zu haben. Jetzt hat die Compagnie générale pour la fabrication de l'ozone in Oudshoorn bei Leyden ein Versuchslaboratorium errichtet, in welchem Apparate zur Herstellung des Ozons für den technischen Gebrauch erprobt und Versuche über die Sterilisirung des Wassers durch Ozon angestellt werden. Verfasser hat Gelegenheit gehabt, dort eingehende bacteriologische und chemische Untersuchungen des auf diese Weise gereinigten Wassers auszuführen. Zu den Versuchen diente das Wasser des alten Rheins, eines Flufslaufes, der bezüglich seiner Verunreinigung durch Abfallstoffe und Bacterien eine hervorragende Stellung einnimmt. Das Wasser ist trübe, von brauner Farbe, stark mit organischen Substanzen durchsetzt, von unangenehmem Geruch und Geschmack; selbst nach der Filtration durch Papier ist es noch stark braun gefärbt. Dieser äufseren Beschaffenheit entspricht ein hoher Gehalt an Keimen, unter denen sich die vermöge ihrer Sporenbildung sehr widerstandsfähigen Arten: Bacillus subtilis, B. mesentericus,

---

[1]) The indian med. Gazette 1894, Nr. 10; Ref.: Centralbl. f. Bacteriologie 18, I, 507—508. — [2]) Ann. de l'inst. Past. 9, 673—709. — [3]) Arbeit. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 8, 229.

B. ramosus und Vertreter der Gruppe des Bacterium coli finden. Zu den Versuchen wurde das Wasser, um die gröbsten mechanischen Beimengungen zu entfernen, die durch die Ozonisirung naturgemäfs nicht beseitigt werden können, durch Sand filtrirt. Trotzdem wurde es nicht in seinen Eigenschaften wesentlich verändert. Erst durch die Ozonisirung wurde es aus einem hygienisch bedenklichen in ein gutes Trinkwasser umgewandelt. In der Abhandlung sind in ausführlicher Weise die Arbeiten beschrieben, die ausgeführt wurden, um die Brauchbarkeit des Verfahrens eingehend zu prüfen. Dieselben erstreckten sich darauf, festzustellen, ob alle Bacterien des Wassers, namentlich auch die widerstandsfähigsten pathogenen, abgetödtet werden, ob die Wirkung der Apparate eine gleichmäfsige und auch bei längerem Gebrauche anhaltende ist, ob auch die Stoffwechselproducte der Mikroorganismen, Diastasen, Toxalbumine, Ptomaïne mit Sicherheit vernichtet werden. Ferner wurden die durch die Behandlung mit Ozon bedingten Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung und der äufseren Beschaffenheit studirt und endlich auch die Frage berücksichtigt, ob nicht etwa durch die Ozonisirung Stoffe in das Wasser gelangen, die ihrerseits geeignet sind, schädlich zu wirken. Bezüglich der bacteriologischen Untersuchungen, die den gröfsten Theil der Arbeit ausmachen, sei auf die Abhandlung selbst verwiesen; es sei hier nur bemerkt, dafs die Versuche unter besonders schwierigen Bedingungen ausgeführt wurden und zum Ergebnifs hatten, dafs auch bei den widerstandsfähigsten Organismen die Wirkung des Verfahrens eine sehr günstige ist. Auch die chemische Beschaffenheit soll, soweit sich dies nach den verhältnifsmäfsig wenigen Analysen beurtheilen läfst, vortheilhaft beeinflufst werden. Der Gesammtrückstand an Mineralstoffen wird ebenso wie der Chlorgehalt kaum vermindert; die Nitrate nehmen etwas zu, obwohl Nitrite auch vor der Ozonisirung nicht vorhanden waren; dagegen nimmt die oxydirbare organische Substanz um 50 bis 60 Proc. ab. Der Gehalt an Albuminoïd-Ammoniak, nach der Wanklyn'schen Methode bestimmt, vergröfsert sich zuweilen etwas, doch soll dieses Anwachsen nicht die Regel bilden; das freie Ammoniak soll für gewöhnlich abnehmen oder ganz verschwinden. Ein mit Tetanus-Toxin versetztes Wasser, von dem $^1/_2$ ccm eine Maus sicher tödtete, wurde durch zehn Minuten lange Ozonisirung soweit unschädlich gemacht, dafs Mäuse 1 und 2 ccm desselben ohne Schaden vertrugen. Die Einwirkung auf die äufsere Beschaffenheit des Wassers war eine sehr energische; in 60 cm hoher Schicht war es nach der Behand-

lung klar und farblos wie destillirtes Wasser, auch Geruch und Geschmack waren ganz verschwunden. Salpetrigsaure Salze gelangen durch die Ozonisirung in bestimmbarer Menge nicht in das Wasser hinein; Wasserstoffsuperoxyd konnte niemals nachgewiesen werden. Ozon bleibt nur in verschwindend kleinen Mengen zurück; nach 12 bis 24 Stunden konnte es nur in Spuren und durch die empfindlichsten Reagentien nachgewiesen werden. Verfasser kommt nach diesen Erfahrungen zu dem Schlufs, dafs das Verfahren für den genannten Zweck durchaus zu empfehlen sei. Zum Schlufs werden die in Oudshoorn benutzten Ozonisirungsapparate beschrieben. Die Sterilisation des Wassers erfolgt in Cylindern aus Steingut, in welche von unten her die ozonisirte Luft eintritt. Diese selbst wird in besonderen Ozonisatoren durch die Einwirkung hoch gespannter elektrischer Ströme (50000 Volt) auf staubfreie, ganz trockene und bis auf — 25° abgekühlte Luft erhalten. Die Dauer der Behandlung des Wassers richtet sich nach dem Gehalte desselben an organischer Substanz und dem Gehalte der Luft an Ozon und mufs im Einzelfalle durch Versuche festgestellt werden. *Smdt.*

Alois Lode. Die Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz von Chlorkalk [Verfahren von M. Traube][1]. — Moritz Traube hat ein Verfahren angegeben, Trinkwasser durch Zusatz von Spuren von Chlorkalk steril zu machen und behauptet, dafs etwa 0,1 mg wirksames Chlor im Stande sein soll, innerhalb von zwei Stunden 100 ccm Wasser vollkommen keimfrei zu machen. Verfasser hat diese Angaben an verschiedenen Bacterienculturen, sowie an natürlichen verunreinigten Wässern untersucht. Von Organismen kamen zur Untersuchung Bacterium coli commune, Typhusbacillen, Cholerabacillen und Milzbrandsporen. Am hartnäckigsten widerstehen der Einwirkung des Chlors der erste und der letztgenannte Organismus. Aus den Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die von M. Traube angenommene Menge viel zu klein ist und etwa auf das 30fache erhöht werden mufs, dafs aber alsdann sich die Desinfectionsdauer erheblich abkürzt. Dafs auf diesem Wege die Dauerformen nicht abgetödtet werden, ist für die praktische Hygiene ohne Belang. Vom praktischen Standpunkte kommt bei der Verwendung von Chlorkalk noch die leichte Zersetzlichkeit des Chlorkalks und die schwierige Benetzbarkeit in Frage. Den letzteren Uebelstand kann man aber durch vorheriges Verreiben mit Wasser sehr reduciren. Als

[1]) Arch. Hyg. 24, 236—264.

Gegenmittel gegen überschüssiges Chlor hat schon M. Traube mit Erfolg das Calciumsulfit angewandt. Eventuell kann man auch das Chlor durch Citronensäure in Freiheit setzen. *Mr.*

Bassenge. Zur Herstellung keimfreien Trinkwassers durch Chlorkalk [1]). — Traube [2]) hat zuerst darauf hingewiesen, dafs Trinkwasser durch Behandlung mit Chlorkalk keimfrei gemacht werden kann. Zur Entfernung des Chlorüberschusses nach der Desinfection sollte Calciumsulfit und besser noch Natriumsulfit benutzt werden. Sickenberger und Kaufmann haben das Verfahren in Cairo zur Reinigung des Nilwassers von Cholerakeimen benutzt, mit der Abänderung, dafs sie den Chlorkalk durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium ersetzten, weil diese leichter abzumessen ist und die Härte des Wassers nicht vermehrt. Wirksam ist in beiden Fällen das Chlor. Verfasser hat nun das Verfahren eingehend nachgeprüft und dabei zunächst gefunden, dafs die von Traube angegebene Menge Natriumsulfit nicht ausreicht, um alles überschüssige Chlor zu binden; er hat aber ferner das Natriumsulfit durch eine Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalk ersetzt, weil er es nicht für ausgeschlossen hält, dafs das entstehende Natriumsulfat eine ungünstige Wirkung bei längerem Genufs so gereinigten Wassers ausübt. Bei Verwendung des doppeltschwefligsauren Kalks entstehen als Umsetzungsproducte Calciumsulfat und Calciumchlorid, die als Bestandtheile des natürlichen Wassers seine Zusammensetzung nicht wesentlich verändern. Die Menge des im Einzelfalle zuzusetzenden Natriumsulfits hängt übrigens, wie er fand, nicht allein von der Menge des hinzugefügten Chlorkalks ab, sondern richtet sich auch nach der Menge und der Beschaffenheit des Wassers, da ein Theil des activen Chlors durch organische Substanzen oder anorganische Bestandtheile, wie gelöstes Calciumbicarbonat, gebunden wird. Um festzustellen, ob alles Chlor gebunden ist, wird die Prüfung mit Jodzinkstärkelösung empfohlen, die aber für die Praxis durch die Zungenprobe ersetzt werden kann; auch sehr kleine Mengen Chlor sollen so entdeckt werden. Von dem käuflichen gelösten doppeltschwefligsauren Kalk sollen etwa acht Tropfen genügen, um 0,01623 g actives Chlor in 0,5 Liter Wasser zu binden. Bei den praktischen Versuchen handelte es sich darum, festzustellen, ob stark mit pathogenen Keimen verunreinigtes Wasser durch geringe unschädliche Mengen Chlorkalk in kurzer Zeit (höchstens 15 Minuten) sicher sterilisirt werden kann; ob

---

[1]) Zeitschr. f. Hyg. 20, 227—244. — [2]) JB. f. 1894, S. 378.

das Wasser durch die Behandlung nicht etwa schädlich wird, oder einen Beigeschmack erhält; endlich ob das Verfahren praktisch anwendbar ist und für welche Zwecke. Verschiedene Wässer wurden mit Typhusbacillen und mit Culturen von Bacterium coli versetzt; andere schädliche Keime wurden nicht verwendet, weil diese weniger widerstandsfähig sind, also leichter abgetödtet werden können. Für die Cholerakeime wird dies als sicher angenommen, für die Erreger der Ruhr, Malaria und des Gelbfiebers als wahrscheinlich. Die so inficirten Proben wurden mit verschiedenen Mengen Chlorkalk verschieden lange Zeit behandelt. Dabei zeigte sich, dafs es mit Sicherheit gelingt, bei einem Gehalt an wirksamem Chlor von 0,0652 g auf den Liter in 12 Minuten, bei einem solchen von 0,0978 g in 10 Minuten 500 ccm sehr stark mit pathogenen Keimen verunreinigtes Wasser keimfrei zu machen; bei längerer Einwirkungsdauer wird weniger Chlor gebraucht, z. B. bei zwei Stunden nur 0,0108 g. Bei gröfseren Wassermengen — fünf Liter — war das Resultat dasselbe. Die Härte des Wassers nimmt zu, z. B. von 8 bis 10 deutschen Härtegraden auf 16 bis 21; dies wird jedoch noch nicht als abnorm bezeichnet. Vielmehr wird in der Vermehrung der Härte eher ein Vortheil erblickt, da es sich in den meisten Fällen um an und für sich weiches Oberflächenwasser handeln wird. Ein Beigeschmack des behandelten Wassers wurde nie beobachtet; auch wurde dasselbe bei wochenlangem Genufs gut vertragen. An Stelle der Chlorkalklösung kann mit demselben Erfolge Chlorkalk in fester Form zugesetzt werden. Das Verfahren wird als besonders geeignet zur Beschaffung guten Trinkwassers bei Boot- und Landexpeditionen der Marine in tropischen Gegenden und auf Stationen der Schutztruppen bezeichnet, namentlich wenn schlammiges Wasser vorher filtrirt wird. Bezüglich der bacteriologischen Einzelheiten sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. *Smdt.*

P. Woltering und A. Sassen. Ueber die Reinigung von eisenhaltigem Grundwasser[1]. — Die Trübung von eisenoxydulhaltigem Grundwasser rührt von der Lebensthätigkeit von Colonien von Crenothrix Polyspora her, die Eisenoxyd ausscheiden. Um das Eisen zu entfernen, wird das Grundwasser auf einen Koksthurm gebracht und von dort in Form eines feinen Sprühregens abgelassen. Durch die mitgerissene Luft und die Oberflächenwirkung des Koks tritt bald eine flockige Ausscheidung von Eisenoxyd ein, das der Hauptsache nach in einem Klärbassin

[1] Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 304—319.

bleibt. Schliefslich filtrirt man durch verticale, mit Sand und einem nicht alkalischen Bindemittel beschickte Filterkästen. Die Filtration geschieht von aufsen nach innen. Sind die Kästen verstopft, so drückt man einfach Wasser in entgegengesetzter Richtung hindurch. Die Einrichtung ist mit gutem Erfolge im Grofsen verwandt. *Mr.*

A. Lübbert. Ueber die freiwillige Eisenausscheidung aus Grundwasser und eine Enteisenungsmethode für Kesselbrunnen [1]). — Läfst man eine frische Probe Eisenoxydul enthaltenden Grundwassers in einem offenen Glasgefäfs an der Luft stehen, so beobachtet man, dafs zunächst die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse gleichmäfsig gelbbraun zu opalesciren beginnt; es tritt dies um so früher ein, je höher die Temperatur ist. Allmählich färbt sich die Oberfläche intensiv rothbraun, es scheiden sich Flocken von Eisenoxydhydrat aus, die Flüssigkeit wird mehr und mehr getrübt und schliefslich klärt sich die ganze Flüssigkeit, indem sich das Eisenoxydhydrat zu Boden setzt. Mitunter tritt in den tiefsten Schichten des Wassers die Opalescenz schon zu einer so frühen Zeit auf, dafs dieselbe durch Absorption des Luftsauerstoffs nicht erklärt werden kann; vielmehr ist sie auf den schon im Grundwasser gelösten Sauerstoff zurückzuführen. Es ergiebt sich nun die Frage, warum dieser Sauerstoff nicht schon im Erdboden zur Wirkung kam. Verfasser führt dies auf das Vorhandensein eines Körpers im Grundwasser zurück, der den Sauerstoff verhindert, seine oxydirenden Wirkungen auf das gelöste Eisenoxydul auszuüben. Auf Grund experimenteller Untersuchungen kommt er zu dem Schlufs, dafs der im Wasser gelöste Sauerstoff nur dann seine Wirkung entfalten kann, wenn ein die Oxydation verhinderndes Gas entweichen kann, und dafs dieses Gas die Kohlensäure ist. Eine Beschreibung der Versuche, welche angestellt wurden, um festzustellen, wie und unter welchen Bedingungen die Ausscheidung der gelösten Kohlensäure auf die Oxydation des Eisenoxyduls einwirkt, ist in ausführlicher Weise in der Arbeit gegeben; dieselbe sei hier nur erwähnt. Wichtiger erscheinen die Schlüsse, welche bezüglich der Anwendung der dabei gemachten Erfahrungen zur Enteisenung des Grundwassers im Grofsen gezogen werden. Der Gedanke, dieses Ziel zu erreichen, indem Kohlensäure bindende Körper in dasselbe eingetragen werden, liegt nahe. Es wurden Eisenoxydhydrat, Holzkohle, Sand und Cellulose daraufhin eingehend untersucht, und

[1]) Zeitschr. f. Hyg. u. Inf.-Krankh. 20, 397—411.

dabei zeigte sich, dafs das Eisenoxydhydrat am besten wirkt, und die Eisenausfällung um so eher eintritt, je gröfser die Kohlensäure bindende Kraft des eingetragenen Körpers ist. Für die Praxis kommen jedoch die erwähnten Substanzen nicht in Betracht, da dieselben bald mit Kohlensäure überladen und wirkungslos sein würden. Auch Kreide eignet sich wenig dazu; dieselbe nimmt zwar lange Zeit hindurch das Gas auf, indem sich lösliches Calciumcarbonat bildet, wirkt aber viel zu langsam. Empfehlenswerther ist der Kalk, der auch schon nach einem dem Baumeister Steckel zu Breslau patentirten Verfahren für diese Zwecke Verwendung findet. Danach wird der Brunnen aus porösen Ziegeln in zwei concentrischen Kreisen aufgemauert, die zwischen sich einen Raum von etwa 10 cm lassen. In diesen Zwischenraum wird gelöschter und wieder getrockneter Kalk in nufsgrofsen Stücken gebracht; die Brunnensohle wird gleichfalls damit, dann mit Sand bedeckt. Der Eisengehalt des Wassers verschwindet sehr rasch; in einem Falle war der Eisengehalt von 30 bis 40 mg im Liter sofort verschwunden und nach 17 jährigem Gebrauch hat der Brunnen seine Eigenschaft bewahrt. Abgesehen von den ersten Tagen enthielt das Wasser kein freies Alkali. Die Härte des Wassers wird durch das in Lösung gehende Calciumbicarbonat etwas vermehrt, jedoch nicht derart, dafs das Wasser daraufhin zu beanstanden wäre. Die Wasserzufuhr zum Brunnenkessel wird etwas verlangsamt, jedoch kommt dies für den Kleinbetrieb nicht in Betracht. Ob das Wasser auch bei Brunnen mit maschinellem Pumpenbetrieb frei von Eisen und besonders von Aetzalkali bleibt, ist noch nicht erprobt. Für den Kleinbetrieb und zur Reinigung stark eisenhaltiger Grundwässer dürfte sich das Verfahren empfehlen. *Smdt.*

Wilm. Ueber Filtration von Seewasser durch Holzstämme [1]). — Pfitzer hat Versuche angestellt, Salzwasser durch *Filtration durch Baumstämme* salzfrei und trinkbar zu machen. Er verband das glatt gesägte Ende eines Baumstammes durch Schrauben und eine Kautschukring-Dichtung mit einer in der Mitte durchlochten Eisenscheibe, die durch einen Schlauch an den Windkessel einer Druckpumpe angeschlossen wurde. Bei einem frischen Weifsbuchenstamme von 4,5 m Länge und 12 bis 16 cm Durchmesser flofs bei einem Druck von 1,5 bis 2,5 Atm. bereits nach 55 Secunden Wasser am Fufsende des Stammes aus. In etwa zwei Stunden wurden 40 Liter Wasser filtrirt. Das Anfangs

[1]) Hyg. Rundschau 5, 445—448.

ausgetretene Wasser war salzfrei und zeigte einen guten Geschmack, nur war es leicht gelblich und opalescirend; der 1. bis 10. Liter waren salzfrei, der 11. bis 20. enthielten 0,25 bis 1,0 Proc., der 40. Liter 2,0 Proc. Salz. Ein Rothbuchenstamm von gleicher Länge und Dicke lieferte ähnliche Ergebnisse; bei einem Zitterpappelstamm filtrirte das Wasser unter 1,5 Atm. Druck schnell und ohne Beigeschmack. Bis zum 10. Liter war es salzfrei; nach und nach wurde das Filtrat aber salzhaltiger. Durch Anbohren der Stämme wurde festgestellt, dafs das salzhaltige Wasser allmählich in der Längsrichtung des Stammes vorrückt, und dafs der Kern des Stammes kein Salz aufnimmt[1]). Verfasser hat die Filtrationsversuche mit 1 und 0,5 m langen und 0,4 bis 0,5 m im Umfange haltenden Stämme verschiedener Holzarten nachgeprüft und Folgendes gefunden: Manche Holzarten (Birnbaum) lassen das Wasser sehr leicht, andere (Birke, Fichte) erst nach stundenlangem Pumpen oder gar nicht hindurch, trotz eines Druckes von 3 bis 5 Atm. Bei stärkerem Druck platzt die Rinde ab; dasselbe geschieht, wenn die Rinde nicht völlig unversehrt ist. War die Filtration erst im Gange, so liefen die ersten Liter schneller, die folgenden langsamer durch, weil sich das Bauminnere mit dem Salz und den im Wasser suspendirten Theilen anfüllt und am Kopfende sich Schlamm ansammelt. Eine Entfernung des letzteren stellt die frühere Leistungsfähigkeit nicht wieder her. Das filtrirte Wasser sah bei Verwendung frischer Stämme zu Anfang gelblich und opalescirend aus; es hatte die Holzsäfte aufgenommen und enthielt Zucker. Später wurde es hell und klar. Bei älteren Stämmen war das Filtrat fast stets von Anfang an hell und klar. Salzfreie Filtrate konnten in keinem Fall erhalten werden, wenn auch die ersten Theile salzärmer waren. Der geringste beobachtete Salzgehalt war 0,585 Proc.; kurze Baumstämme liefern also überhaupt kein salzfreies Wasser. Eine praktische Bedeutung, zum Beispiel durch Gewinnung von Trinkwasser auf Segelschiffen, kommt dem Verfahren nicht zu. *Smdt.*

Alwin Nieske. Verfahren zur Verhütung bezw. Beseitigung von Kesselstein[2]). — Durch Zusatz eines gelösten Chromates, z. B. von Natriumbichromat, zum Kesselspeisewasser, wird bei dem gewöhnlichen Gehalt desselben an Calciumcarbonat und -sulfat chromsaurer Kalk, event. unter Entwickelung von Kohlensäure, abgeschieden. Damit die Reaction in der angegebenen Richtung verlaufe, ist es nothwendig, dafs die Einwirkung unter

[1]) Gesundh.-Ing. 17, 401. — [2]) D. R.-P. Nr. 80220.

einem Druck stattfinde, wie er im Dampfkessel gewöhnlich vorhanden ist. Das abgeschiedene Calciumchromat, sowie etwa abgeschiedenes überschüssiges Chromat oder freie Chromsäure soll keinen schädlichen Einfluſs auf den Kessel ausüben. *Op.*

W. E. Adeney und W. K. Parry. Verfahren und Apparate zur Reinigung von Canalwässern und anderen ähnlichen Abwässern [1]. — Die Abwässer werden, nachdem sie durch Absetzen von den festen Bestandtheilen befreit sind, nach einander behandelt mit: Natriummanganat (2 bis 5 Grains auf eine Gallone), Aluminiumsulfat (etwa 7 Grains auf eine Gallone) und Natriumnitrat (2 bis 3 Grains auf eine Gallone). Zuletzt unterwirft man das Wasser der Einwirkung von Bacterien und anderen Mikroorganismen. Man erhält Rückstände von festem Dünger, die abgepreſst und getrocknet werden, Manganhydroxyd, das zur Regenerirung von Manganat verwendet wird, und Thonerdehydrat und basisches Sulfat, aus denen wieder Aluminiumsulfat bereitet wird. *Op.*

F. Bordas und Ch. Girard. Chemische Wasserreinigung [2]. — Der Verwendung von Kaliumpermanganat zur Wasserreinigung stehen verschiedene Unannehmlichkeiten entgegen, vor allen Dingen das Auftreten von Kalisalzen. Verfasser verwenden daher das Calciumpermanganat, das in Folge seiner leichten Zersetzlichkeit, besonders bei Gegenwart von Kohlensäure, sehr energische Wirkungen ausübt. Den Ueberschuſs von Permangansäure kann man durch niedere Manganoxyde zerstören, wobei das Dioxyd entsteht. Das Dioxyd reiſst dann die organische Substanz, vielleicht unter Lackbildung, nieder und zerstört sie unter eigener Reduction vollkommen. Bisweilen bilden sich auch complexere Oxyde, die oft zunächst colloidal gelöst bleiben, aber nach 24 Stunden gelatinös niedergeschlagen werden. Ein so gereinigtes Wasser ist frei von organischer Substanz und irgend welchen Keimen und enthält auſser Spuren von Kalk nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, die sogar günstig für die Asepsis des Wassers wirken. *Mr.*

W. J. Dibdin. Die Filtration der Abwässer [3]. — Die Wirkung der Filter auf Schmutzwasser ist zweifacher Natur, zunächst findet rein mechanisch ein Niederschlagen der Suspensionen — *Klärung* — und dann eine Oxydation der organischen Substanz durch Mikroorganismen — *Reinigung* — statt. Die Wirksamkeit

[1] Engl. Pat. Nr. 13154; Chem. Soc. Ind. J. 13, 831. — [2] Compt. rend. 120, 689—691. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 14, 915—922.

eines Filters wird also wesentlich von der Ansiedelung und Cultivirung solcher Organismen abhängen. Das Filter mufs also erst allmählich durch Hinzuführen der Organismen mit dem Abwasser zu seiner höchsten Wirksamkeit gebracht werden. Das Abwasser bleibt dann längere Zeit mit den Bacterienculturen in Berührung, damit die Zerstörung vor sich gehen kann. Nach jeder Beschickung werden die Filter gelüftet. Die Lebensthätigkeit der Organismen vollzieht sich vortheilhaft im Dunkeln und unter Zusatz von etwas Kalk, um die Salpetersäure zu binden. Verfasser hat dann die verschiedenen Filtersubstanzen für sich und in Combination untersucht. Das erste Filter bestand aus gebrannten Thonstücken und gab nur eine mangelhafte Reinigung. In Bezug auf die Klärung wirkte es ebenso, wie ein Koksfilter. Filter Nr. 2 bestand aus Ziegelstückchen von Erbsengröfse. Die Klärung war um 75 Proc. gröfser, als beim ersten Filter. Von der organischen Substanz wurden 52,3 Proc. zerstört. Koksfilter gab dieselbe Klärung wie das Filter 1, dagegen wurden 62,2 Proc. organische Substanz zerstört. Ein Sandfilter aus 5 Zoll Kies, Wallnufsgröfse, $2^1/_2$ Zoll Kies, Bohnengröfse, und $1^1/_2$ Zoll Kies, Erbsengröfse, und 10 Zoll Sand, gab ein vorzügliches Klärungsresultat, dagegen war die Reinigung schlecht und das Filter mufste im Gegensatz zu den anderen häufig erneuert werden. Ein „Erdbodenfilter“, bestehend aus 3 Zoll Kies, Wallnufsgröfse, $2^1/_2$ Zoll Kies, Bohnengröfse, $1^1/_2$ Zoll Kies, Erbsengröfse, 1 Zoll Sand und 12 Zoll Ackerkrume, wurde mit dem Filtrat vom Sandfilter beschickt und gab schliefslich eine Reinigung des combinirten Systems von 61,6 Proc. Von allen Anlagen erwies sich das Koksfilter als das beste. *Mr.*

J. Cho. Kommt Wasserstoffsuperoxyd in den grünen Pflanzen vor[1])? — Th. Bokorny und W. Pfeffer haben das Vorhandensein des Wasserstoffsuperoxyds in den grünen Pflanzen geleugnet und ihnen gegenüber hat A. Bach neuerdings behauptet, dafs mit dem von ihm gefundenen Reagens sich das Wasserstoffsuperoxyd nachweisen liefse. Verfasser hat nun gefunden, dafs die röthliche Färbung nur dort auftrat, wo es sich um verletzte Blätter handelte. Auch trat die Färbung ein, wenn der Blätterauszug zuerst längere Zeit mit Platinschwarz, das alles H_2O_2 leicht zerstört, in Berührung war. Das Reagens von Bach kann daher nicht als brauchbar für diese Zwecke angesehen werden. *Mr.*

---

[1]) College of Agriculture Bull. 2, 225—227, Tokio; Chem. Centr. 67, I, 114.

J. W. Brühl. Ueber das Wasserstoffsuperoxyd[1]). — Dem Wasserstoffsuperoxyd wird gewöhnlich eine Constitution zugeschrieben, die es als Verbindung zweier Hydroxylgruppen darstellt, HO–OH, besonders weil es sich an Olefine anlagert unter Bildung von Glycolen, weil es Metalle zu Hydroxyden löst und gewisse saure Eigenschaften besitzt, z. B. mit Baryum ein Superoxyd bildet. Dieser Auffassung widersprechen indessen mehrere Thatsachen, so die Vorgänge bei der Bildung, dem Zerfall und den Reductionswirkungen des Wasserstoffsuperoxyds. M. Traube hat auf Grund der Beobachtung, dafs der beim Zerfall entwickelte Sauerstoff stets die Eigenschaften des molekularen Sauerstoffs, nicht des einatomigen, im statu nascendi befindlichen, aufweist, dem Wasserstoffsuperoxyd die Constitution H–O=O–H, also die Form eines wahren Superoxydes gegeben. Aus den physikalischen Eigenschaften, wie aus der intensiveren blauen Färbung in dicken Schichten als beim Wasser, und aus der specifischen Wärme schlofs Spring ganz im Einklange mit der Traube'schen Auffassung, dafs die Elemente H_2 und O_2 in ihrer Verbindung zu H_2O_2 ihre potentielle Energie unvollständig verbraucht haben, dafs also das O_2 einen Theil seiner Eigenschaften als molekularer Sauerstoff behält. Brühl stellte das Wasserstoffsuperoxyd rein dar durch Destillation des Handelsproductes im Vacuum nach Angabe von Wolffenstein. Der höchste erhaltene Siedepunkt betrug 69,2° bei 26 mm Druck und dürfte wohl als der des reinen Wasserstoffsuperoxyds anzusehen sein. Das im Vacuum destillirte H_2O_2 ist viel haltbarer als das unreine, anscheinend um so mehr, je weniger Wasser es enthält. Hohe Temperatur und Sonnenlicht befördern die Zersetzung. Ebenso wird dieselbe eingeleitet durch starke Vergröfserung der Oberfläche oder durch Berührung mit scharfen Kanten. Auf eine Glasplatte ausgegossen, entwickelt das H_2O_2 lebhaft Sauerstoff, ist die Platte mattgeschliffen, so ist die Zersetzung eine stürmische. Aus demselben Grunde ist es nicht möglich, das Präparat durch eine Asbestplatte zu filtriren, auch Papier, Leinen, Baumwolle sind ungeeignet, nur ein Bausch von Schiefsbaumwolle war brauchbar. Auch die bekannte Zersetzung durch Eintauchen eines Platindrahtes scheint auf der Oberflächenwirkung zu beruhen, da in einer glatten Schale nach Spring keine Sauerstoffentwickelung stattfindet, aber sofort, wenn die Schale geritzt wird. Es ist zweckmäfsig, die mit H_2O_2 in Berührung kommenden Flächen

[1]) Ber. 28, 2847—2866.

mit Paraffin zu überziehen, um die Oberflächenwirkungen zu vermeiden. Das H_2O_2 ist in Petroleumäther unlöslich, löslich dagegen in Wasser und Aether und zwar in beiden sehr nahe gleich gut, so dafs eine Entziehung aus dem Wasser durch Ausäthern sehr schwierig ist und unvollständig bleibt. Das schärfste Kriterium für die Reinheit und insbesondere die Trockenheit des Wasserstoffsuperoxyds ist seine Dichte, da sich die geringste Wasserbildung schon durch eine Abnahme derselben verräth. Die höchste von Brühl festgestellte Dichte betrug 1,4584 bei 4°. Nach 50 tägigem Stehen über H_2SO_4 ging dieselbe herunter bis auf 1,4094, während der Gehalt an H_2O_2 immer noch 99,48 Proc. betrug. Das reine, durch Vacuumdestillation erhaltene H_2O_2 scheint nicht explosiv zu sein, wird dagegen aus einer ätherischen Lösung der Aether vertrieben, so bleibt ein öliger Rückstand, der bei Berührung mit einer scharfen Kante ganz überraschend heftige Explosionswirkung besitzt. Es scheint sich jedoch hier nicht um Wasserstoffsuperoxyd zu handeln, sondern vielleicht um eine höhere Oxydationsstufe. Die molekulare Refraction ermittelte Brühl als Mittelwerth mehrerer Bestimmungen zu $M_\alpha = 5,791$, $M_{Na} = 5,817$, die Dispersion $M_\gamma - M_\alpha = 0,136$. Die spectrometrischen Constanten ergaben sich demnach wesentlich höher, als der Formel HO–OH entsprechen würde, die beiden Sauerstoffatome müssen somit durch eine mehrfache Bindung verknüpft sein. Sollte dies der Fall sein, so müfsten auch die Atome im molekularen Sauerstoff sich unter einander in mehrfacher Bindung befinden. Hierfür spricht allerdings, dafs auch beim molekularen Sauerstoff das optische Refractionsäquivalent bedeutend gröfser ist, als für den Sauerstoff des Wassers. Brühl fand für die Atomrefraction des Sauerstoffs:

2 O im H_2O $M_{N\alpha}$	3,212	O_2 molekular	flüssig . . .	3,964
O_2 im H_2O_2	3,717		gasförmig .	4.09.

Gegen die Constitutionsformel des Wasserstoffsuperoxyds von Traube H–O=O–H spricht die hier angenommene Trivalenz des Sauerstoffs. Eine Vierwerthigkeit desselben ist dagegen aus manchen Gründen schon wahrscheinlich gemacht, so dafs die Formel H–O≡O–H einige Berechtigung haben dürfte. Mit dieser Auffassung stehen zudem die spectrometrischen Ergebnisse im besten Einklange, ebenso auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Der Gedanke liegt nahe, auch dem Ozon eine dementsprechende Constitution zu geben:

O≡O ⟍O⟋ oder O =O ⟍⟍O⟋⟋

und in dem Kohlenoxyd eine vierfache Bindung zwischen C und O, also C≣O, anzunehmen. Hierfür spricht auch die Molekular-Refraction des Kohlenoxyds, die erheblich gröſser ist, als der Formel C=O mit nur einer Doppelbindung entsprechen würde. *R.*

W. Spring. Ueber die Farbe, die Dichte und die Oberflächenspannung des Wasserstoffperoxyds [1]). — Die Frage nach der Farbe des Wasserstoffsuperoxyds hängt eng zusammen mit der Frage nach seiner Constitution. Früher nahm man allgemein die Formel HO–OH, also die eines Dihydroxyls, an, aber in neuerer Zeit hat M. Traube auf die Möglichkeit einer Formulirung $O_2<^{H}_{H}$ hingewiesen, wonach in dem Wasserstoffsuperoxyd eine lose Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff vorliegt. Nun weiſs man, daſs der flüssige Sauerstoff in dicker Schicht deutlich blau ist und daſs die Intensität dieser Färbung wesentlich steigt, wenn der Sauerstoff in Ozon übergeht. Ist nun das Wasserstoffsuperoxyd eine lose Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, so ist auch hier anzunehmen, daſs die Farbe blau sein wird und zwar erheblich intensiver blau, als das Wasser. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde nach der Methode von Wolffenstein bereitet durch Destillation im Vacuum. Dabei ist aber groſse Vorsicht zu verwenden, denn als der Verfasser die Destillation beendigt hatte, verursachte die geringe Menge des in den Apparaten zurückgebliebenen Superoxydes ohne besondere Veranlassung eine äuſserst heftige Explosion. Die Dichte des reinen trockenen Wasserstoffsuperoxyds wurde nach zwei Methoden zu 1,4996 und 1,4978 bestimmt. Die Oberflächenspannung wurde nach der Methode der capillaren Steighöhen bestimmt und ist nur 0,456 von der des Wassers. Bei der Verdünnung mit letzterem wächst die Oberflächenspannung nicht proportional dem zugesetzten Wasser. Verfasser vergleicht nun die Farbe des reinen Wassers und des reinen Superoxyds in dicken Schichten und nimmt als Vergleichssubstanz eine Lösung von Kupferchlorid, die in 100 cmm 0,9748 g enthält. Ein Prisma von 11 mm Länge der $CuCl_2$-Lösung und 1 qcm Basis zeigt dieselbe Intensität, wie eine Wassersäule von 5 m in Länge und derselben Basis. Das Verhältniſs ist dann 1 : 47015. Beim Wasserstoffsuperoxyd ist dieses Verhältniſs 1 : 25648. Daraus berechnet sich, daſs das Wasserstoffsuperoxyd 1,83 mal so stark gefärbt ist, als das Wasser selbst. *Mr.*

W. Spring. Ueber die specifische Wärme des Wasserstoff-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 424; Bull. de l'Acad. Belg. [3] 29, 363—384.

superoxyds[1]). — Verfasser versuchte nach der Strahlungsmethode die specifische Wärme des reinen Wasserstoffsuperoxyds zu messen. Dabei zeigte sich, dafs sich die specifische Wärme des wasserfreien Körpers nicht bestimmen liefs, da sich das Superoxyd bei Temperaturerhöhung stetig unter Wärmeentwickelung im Calorimeter zersetzte, wobei Sauerstoff frei wurde. Dagegen konnte Verfasser die specifische Wärme der Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser messen. Beim Lösen des Superoxyds in Wasser wurde Wärme entwickelt. Eine Lösung von 74,54 Proc. H_2O_2 zeigte die specifische Wärme 0,7845 als Mittel für das Temperaturintervall 50° bis 20°. Lösungen von 71,54 Proc., von 60,48 Proc., von 34,25 Proc. und 30,58 Proc. zeigten die specifischen Wärmen: 0,7615, 0,7806, 0,8802, 0,9512. Zieht man von diesen specifischen Wärmen die des in der Lösung enthaltenen Wassers ab, so erhält man die Zahlen 0,6893, 0,6739, 0,6276, 0,6208 und 0,8065. Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die Lösung mit 71,54 Proc. die kleinste specifische Wärme hat. Der höhere Werth für die Lösung wird zurückgeführt auf einen theilweisen Zerfall von H_2O_2 in $H_2O + O$, wobei Wärme entwickelt wird. Damit stimmt überein, dafs die verdünnte Lösung von 34,25 Proc., die beständig ist, für Wasserstoffsuperoxyd berechnet den Minimalwerth von 0,6208 giebt. Um dann die wieder ansteigende specifische Wärme — auf Superoxyd berechnet — der schwächsten Lösung zu erklären, weist Verfasser auf das analoge Verhalten wässeriger Alkohollösung hin. Aus alledem darf man schliefsen, dafs der Werth 0,6208 nur eine obere Grenze für die specifische Wärme des Wasserstoffsuperoxyds ist. Versucht man diesen Werth als additive Gröfse aus den Elementen zu berechnen, so erhält man die Zahl 0,6840. Daraus wird geschlossen, dafs der Energieinhalt des Superoxyds kleiner ist, als sich additiv berechnet ergeben sollte. *Mr.*

W. Spring. Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen das Wasserstoffsuperoxyd sich zersetzt. Vorläufige Mittheilung[2]). — Verfasser beschäftigt sich mit der Deutung der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds. Diese Zersetzung ist um so merkwürdiger, als reines Wasserstoffsuperoxyd, wie Wolffenstein gezeigt hat, ein selbst bei 80° beständiger Körper ist. Ueber die Rolle, die andere Körper bei der Zersetzung spielen, gehen die Ansichten weit aus einander. Verfasser untersucht nun die Frage in der Richtung, inwieweit diese Zer-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 205—211. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 479.

setzung mit der Oberflächenspannung und dem osmotischen Druck zusammenhängt. In einer polirten Platinschale trat durch Wasserstoffsuperoxyd selbst bei 60° keine Gasentwickelung auf, aber ein kaum sichtbarer Ritz mit einer Nadel veranlaſste schon Gasentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur. Wir haben es hier also mit einer Oberflächenwirkung zu thun; die Zersetzung wird durch die leichter mögliche Gasentbindung hervorgerufen. Bläst man durch Glasröhren von verschiedenem Radius Luft in eine 70 proc. Lösung, so ist die Zersetzung um so gröſser, je kleiner der Radius war. Es folgt daraus wieder, daſs die Zersetzung steigt, wenn sich freie Oberflächen vom kleinsten Radius bilden. Da die Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxyds etwa die Hälfte von der des Wassers beträgt, kann man auch annehmen, daſs Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, wenn es in die Oberflächenspannung des Wassers gedrängt wird: Ist diese Ansicht richtig, so muſs die beschleunigende Wirkung von Alkalien und die verzögernde Wirkung von Säuren ebenfalls darauf beruhen, daſs eine alkalische Lösung von gleicher Dichte eine gröſsere Oberflächenspannung besitzt, als eine Säurelösung. In ähnlicher Weise vermindern Alkohol und Aether die Oberflächenspannung des Wassers und wirken daher conservirend. Verfasser hat nun die Zersetzung durch 21 Substanzen unter gleichen Bedingungen untersucht und findet dabei Folgendes: Zur Verwendung kam eine Wasserstoffsuperoxydlösung von 36,18 Proc. H_2O_2, von den Substanzen wurde ein Grammmolekül in 38,5 g-Mol. H_2O gelöst, dies ist für das schwerst lösliche verwendete Salz $BaCl_2$ die Sättigungsgrenze. 5 g der Lösung und 5 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung wurden drei Stunden auf 65° erhitzt. Dabei ergab sich:

Nr.	Lösungen	Gehalt an H_2O_2	Rückgang	Nr.	Lösungen	Gehalt an H_2O_2	Rückgang
1	HCl	6,34	29,24	12	$SrCl_2$	31,47	4,71
2	HNO_3	19,21	16,97	13	$BaCl_2$	32,29	3,89
3	H_2SO_2	33,21	2,97	14	$AlCl_3$	25,29	10,89
4	H_3SO_4	33,62	2,56	15	Li_2SO_4	32,75	3,43
5	$LiCl$	29,48	6,70	16	Na_2SO_4	32,45	3,73
6	$NaCl$	30,87	5,31	17	$MgSO_4$	31,22	4,96
7	KCl	31,07	5,11	18	KNO_3	32,90	3,28
8	$RbCl$	31,54	4,64	19	$NaNO_3$	32,97	3,21
9	$CsCl$	31,86	4,32	20	Na_2CO_3	—	36,18
10	$MgCl_2$	28,05	8,13	21	K_2CO_3	—	36,18
11	$CuCl_2$	32,29	3,26				

Die auffällige Zersetzung durch Salz- und Salpetersäure beruht wohl auf chemischen Nebenreactionen. Während nicht hydrolysirbare Salze eine etwa gleiche Wirkung ausüben, steigt mit der möglichen Hydrolyse die zersetzte Menge. Verfasser hat nun auch gefunden, dafs Wasserstoffsuperoxyd saurer Natur ist, denn beim Eingiefsen von Alkalicarbonat in überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd erhält man Sauerstoff, welcher stark kohlensäurehaltig ist. Offenbar entsteht in der Lösung dann Alkalisuperoxydhydrat. Auch die Hydrolyse des neutralen Eisenchlorids wird durch Wasserstoffsuperoxyd vermehrt. Fernere Versuche lehrten, dafs die Zersetzung des H_2O_2 nicht proportional der Concentration der Salzlösungen ist, wenn auch die Zersetzung mit der Concentration steigt. Ist jedoch eine gewisse Concentration überschritten, so tritt eine erhöhte Zersetzlichkeit ein. Verfasser formulirt schliefslich seine Resultate so, dafs er constatirt, dafs jedesmal Zersetzung eintritt, wenn für die Wasserbildung günstige physikalische Bedingungen herrschen. Jede sich besser mit Wasser als mit Wasserstoffsuperoxyd netzende Substanz wirkt als Katalysator. Da der osmotische Druck auch als Anziehungskraft für neue Wassermolekeln formulirt werden kann, mufs auch die Zersetzung durch Salze mit der Concentration steigen. Diese allgemeinen Schlüsse müssen aber noch im Speciellen geprüft werden. *Mr.*

Halogene.

José Casares. Ueber das Vorkommen einer beträchtlichen Menge Fluor in einigen Mineralwässern [1]). — Bei der Untersuchung der Mineralwässer von Lugo und Guitiriz (Galizien) wurden solche deutlichen Fluorreactionen gefunden, dafs eine quantitative Analyse versucht wurde. Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung des Analysenverfahrens. Im Mineralwasser von Lugo waren 0,0249 g NaF, in dem von Guitiriz 0,023 bis 0,028 g NaF pro Liter enthalten. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs Fluor in Mineralwässern recht verbreitet ist, und dafs dieses einen medicinisch wichtigen Einflufs ausübt. *Hz.*

W. C. Heräus. Ueber Flufssäure [2]). — Absolut reine, längere Zeit in Hartgummiflaschen aufbewahrte Flufssäure hinterläfst gelegentlich einen nicht unbeträchtlichen Verdampfungsrückstand. Vielleicht sind diese Verunreinigungen auf einen Gehalt an

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 546—548. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 434.

Mineralbestandtheilen im käuflichen Hartgummi zurückzuführen. Verfasser empfiehlt Versuche mit Flaschen aus Paraffin. *Hz.*

A. Piccini. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride[1]). III. Mittheilung (Schlufs). — Zuerst werden das fluoxypertitansaure Kalium, $TiO_2F_2 2KF$, und einige Ammoniumfluoxypertitanate von der Zusammensetzung $mTiO_2F_2nNH_4F$ beschrieben. Als allgemeine Resultate seiner Studien erwähnt der Verfasser: Die Fluoxyanhydride vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds vermögen mit den Fluormetallen zu reagiren, wobei Verbindungen entstehen, welche den aus Fluoxyanhydriden und Fluoanhydriden vom Typus Wasser entstehenden entsprechen. Diese Eigenschaft hat sich für Elemente der vierten, fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems ergeben. Die Fluoxysalze vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds besitzen analoge Zusammensetzung und Krystallform, wie die entsprechenden vom Typus Wasser. Sie lassen sich in analoger Weise erhalten, unterscheiden sich aber von letzteren bisweilen durch die Farbe, immer durch die Leichtigkeit, mit welcher sie einen Theil des Sauerstoffs abgeben und durch das Vermögen ihrer angesäuerten Lösungen, Kaliumpermanganat zu reduciren. *Hz.*

M. Guntz. Ueber die sauren Fluoride von Kalium und Silber[2]). — Es wurde die Bildungswärme einiger von Moissan entdeckter saurer Kaliumfluoride bestimmt:

KF	fest	+ 3HF	Gas	= KF, 3HF	fest	+ 47,1	cal.
KF	„	+ 2HF	„	= KF, 2HF	„	+ 35,2	„
KF, HF	„	+ 2HF	flüssig	= KF, 3HF	„	+ 11,6	„
KF, HF	„	+ HF	„	= KF, 2HF	„	+ 6,5	„
KF	„	+ HF	„	= KF, HF	„	+ 13,9	„
KF, HF	„	+ HF	„	= KF, 2HF	„	+ 6,5	„
KF, 2HF	„	+ HF	„	= KF, 3HF	„	+ 5,1	„

Die Stabilität dieser Verbindungen sinkt also mit der Zahl der verbundenen Molekeln Flufssäure; in wässeriger Lösung sind daher auch, wie die Gefrierpunktserniedrigung zeigt, die Verbindungen KF, 3HF und KF, 2HF stark dissociirt. Aehnliche saure Salze giebt auch das Fluorsilber; dasselbe löst sich leicht unter Erwärmen in Flufssäure auf und beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung AgF, 3HF. Beim Trocknen dieser Substanz bei 0° durch einen trockenen Luftstrom entsteht AgF, HF. *Hz.*

G. Lunge u. L. Pelet. Ueber die Darstellung von Chlor aus Salzsäure mittelst Salpetersäure[3]). — Die Arbeit stellt eine

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 438—445. — [2]) Bull. soc. chim. **13**, 114—115. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 3—13.

Untersuchung über die Ausbeuten von Chlor bei seiner Herstellung durch Salpetersäure nach verschiedenen technischen Methoden dar. Die Entwickelung aus Königswasser geht nach der Gleichung $3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2$ vor sich. Nach dem Dunlop'schen Verfahren (Engl. Pat. Nr. 11626) reagiren mit einander: $3NaCl + NaNO_3 + 4H_2SO_4 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O + 4NaHSO_4$. Das Verfahren von Wallis (D. R.-P. Nr. 71095, Engl. Pat. Nr. 13822) liefert verschieden gute Ausbeuten, je nach den Temperaturen, und die besten Resultate, wenn man in den Vorlagen ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure anwendet. Die Methode von G. u. E. Davis (Engl. Pat. Nr. 6416, 6698 u. 6831) liefert Chlor nach der Gleichung der Zerlegung des Königswassers; doch läfst sich die Ausbeute steigern, da das gebildete Nitrosylchlorid zum Theil weiter zerlegt wird. Diesem ähnlich ist das bereits 1884 patentirte Verfahren von Taylor (Engl. Pat. Nr. 13025). Das Verfahren von Vogt u. Scott (Engl. Pat. Nr. 12074) liefert gute Resultate, aber wahrscheinlich wird die Wiedergewinnung der Salpetersäure im Grofsen viel Umstände machen. Das Verfahren von Donald (D. R.-P. Nr. 45104, Engl. Pat. Nr. 62) liefert Chlor nach der Gleichung $2HCl + 2HNO_3 = 2H_2O + N_2O_4 + Cl_2$ in guter Ausbeute; doch stellen die Regeneration von starker Salpetersäure und die Menge der anzuwendenden und zu concentrirenden Schwefelsäure Mängel des Systems vor. Eine Bedingung der praktischen Durchführbarkeit aller dieser Verfahren ist die möglichst vollständige Wiedergewinnung der Salpetersäure aus der Nitrosylschwefelsäure. Versuche zur Denitrirung seitens der Verfasser führten zu dem Ergebnifs, dafs durch Luft und Wasser bis zu 96 Proc. der Säure wieder zu gewinnen sind. *Hz.*

S. A. Sadler und K. H. Wilson. Verbesserungen in der Methode und den Apparaten für die Fabrikation von Chlor [1]. — Das Verfahren beruht auf der Einwirkung von Salpetersäure auf Salzsäure in Gegenwart von Schwefelsäure. Das bei der Vermischung der Säuren entwickelte Chlor wird gekühlt, durch Wasser gewaschen, durch Schwefelsäure denitrirt und wieder gewaschen. Die Waschflüssigkeiten kehren in den Procefs zurück. Die Schwefelsäure kommt in einen Dinitrirapparat, dessen Beschaffenheit nicht beschrieben wird. *Op.*

Wallis Chlorine Syndicate Limited. Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure, Salpetersäure und Schwefel-

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 15886; Chem. Soc. Ind. J. **14**, 865.

säure[1]). — Die in dem Zersetzer aus Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure entstehenden Reactionsgase werden behufs Wiedergewinnung der diesen beigemengten Säuredämpfe vor ihrem Eintritt in den Schwefelsäurethurm (für die Abscheidung der nitrosen Gase) durch ein Kühlsystem geleitet. Sowohl das in diesem erhältliche Condensat als auch die beim Waschen des von Nitrose befreiten Chlors erhaltene Salzsäure wird wieder in den Zersetzer zurückgeführt. *Op.*

Verein chemischer Fabriken Mannheim. Darstellung von Chlor aus Salzsäuregas und Salpetersäure unter Zuhülfenahme von Schwefelsäure[2]). — In einer Reihe zweckmäfsig über einander angeordneter skrubberartiger Umsetzungsapparate wird einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ein Chlorgasstrom entgegengeführt. Diese Apparate sind mit einer zweiten Reihe von mit Schwefelsäure gespeisten Absorptionsapparaten behufs Absorption der neben dem Chlor entstehenden nitrosen Gase in der Weise verbunden, dafs jeweils die an Salzsäuregas reichsten Reactionsgase mit der an Nitrose ärmsten Schwefelsäure in Verbindung gebracht werden, und umgekehrt, um zu verhindern, dafs die gebildete Nitrosylschwefelsäure durch das Salzsäuregas wieder rückwärts zerlegt werde in Schwefelsäure und Nitrosylchlorid: $HSO_3NO_2 + HCl = H_2SO_4 + NOCl$. Die den untersten Umsetzungsapparat verlassende Schwefelsäure wird mit Salzsäuregas gesättigt und dann erhitzt. In Folge dessen entweichen mit dem Salzsäuregas die in der Säure noch enthaltenen nitrosen Verbindungen, die dann wieder durch die Apparatur geleitet werden. — Behufs Zerlegung der aus dem letzten Absorptionsapparate abfliefsenden nitrosen Schwefelsäure in Schwefelsäure und salpetrige Säure unter gleichzeitiger Wiederherstellung der in den Umsetzungsapparaten zur Verwendung kommenden Mischsäure wird erstere mit der aus der salpetrigen Säure regenerirten Salpetersäure gemischt, wobei die Salpetersäure in dem Regenerationsapparat in einer solchen Verdünnung regenerirt wird, dafs deren Wassergehalt zur Zerlegung der nitrosen Säure eben genügt. *Op.*

H. Gaskell u. A. Cavey. Verbesserungen in der Bereitung von Chlor[3]). — Man mischt dem im Deakonprocefs angewandten Cuprichlorid Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu, dampft ein, imprägnirt die poröse Substanz und erhitzt zusammen mit Kalk

---

[1]) D. R.-P. Nr. 84238. — [2]) D. R.-P. Nr. 78348. — [3]) Engl. Pat. Nr. 25024; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1196.

oder Calciumcarbonat, am besten mit den Rückständen vom Chanceprocefs; es soll hierdurch Schwefelsäure und Arsensäure, die in den Salzsäuredämpfen enthalten sind, zurückgehalten werden. *Op.*

Felix Oettel. Ueber die Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran[1]). — Elektrolysirt man Salzsäure ohne Membran, so entsteht Chlorknallgas. Die Chlorausbeute bleibt aber hinter der berechneten beträchtlich zurück, weil das in der Flüssigkeit gelöste Chlor an der Kathode durch den gebildeten Wasserstoff wieder in Salzsäure zurück verwandelt wird. Die Löslichkeit des Chlors kann man durch Zusatz von Salzen erniedrigen; die besten Resultate erhält man, wenn eine concentrirte Lösung von Kochsalz mit Schwefelsäure versetzt elektrolysirt wird. Selbst bei der niedrigen Stromdichte von 240 Amp. resultirt noch eine Stromausbeute von 70 Proc.; steigert man die Stromdichte auf 600 bis 700 Amp., so erhält man eine Stromausbeute von 92 bis 98 Proc. Ist Schwefelsäure im Ueberschufs, so entweicht zuletzt mit dem Chlor Sauerstoff; ist Kochsalz überschüssig, so hört die Gasentwickelung an der Anode schliefslich auf, weil die Lösung neutral wird und unterchlorigsaures Natrium enthält. Eine Curve veranschaulicht die näheren Verhältnisse. *Hz.*

B. Kuriloff. Untersuchungen über die Elektrolyse von Salzsäurelösungen und deren Gemischen mit den Salzen von Lithium, Natrium und Kalium[2]). — Im Anschlufs an frühere Untersuchungen[3]) über die Zersetzungsproducte der Schwefelsäure bestimmt Verfasser bei der Salzsäure die Einwirkung der Concentration auf die Abscheidungsproducte bei der elektrolytischen Zersetzung und deren Aenderung bei Zusatz von Chlorlithium, Chlornatrium und Chlorkalium. Die Zersetzung wurde in einem etwas modificirten Hoffmann'schen Zersetzungsapparat ausgeführt. Es wurden nur Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, da Chlor von der Lösung vollkommen absorbirt wird. Aus einer Tabelle für die Elektrolyse der Salzsäure ergiebt sich, dafs die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffs bei gröfserer Concentration abnimmt, so dafs bei geringer Concentration nur Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden, während z. B. bei einem Chlorgehalt von 20 g in 100 ccm nur Wasserstoff und Chlor sich abscheiden. Bei Zusatz von Chlorlithium, Chlornatrium oder Chlorkalium nimmt die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffs rascher ab und

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 57—58. — [2]) N. Petersb. Acad Bull. [5] 3, 405—410 (russ.). — [3]) JB. f. 1891, S. 304, 410.

zwar so, dafs Chlorkalium am stärksten einwirkt, d. h. die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffs um so kleiner wird, je höher das Atomgewicht des Metalles ist. *Op.*

G. v. Knorre u. Max Pückert. Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure [1]). — Bei der Elektrolyse von schwacher Salzsäure erhält man an der Anode immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, und je mehr die Concentration der Salzsäure abnimmt, desto mehr sinkt die Ausbeute an Chlor. Um nun auch bei Anwendung von schwacher Salzsäure eine der Stromstärke entsprechende Chlormenge zu erzielen, werden der Salzsäure (sowie Salzsäure liefernden Mischungen) solche Chloride zugesetzt, welche zur Bildung von unterchlorigsaurem Salz befähigt sind (z. B. Kochsalz). Bei der Elektrolyse entsteht unterchlorigsaures Salz, das beständig durch die schwache Salzsäure unter Entwickelung von Chlor in das Chlorid verwandelt wird, so dafs, falls nur der elektrolytische Procefs nicht zu lange fortgesetzt wird, die ursprünglich angewendete Menge an Chlorid stets erhalten bleibt. Die übrig bleibende schwach saure Chloridlösung würde im Grofsbetrieb in die Salzsäurecondensation zurückgeführt und nach Aufnahme neuer Salzsäure wieder elektrolysirt werden. *Op.*

Carl Hoepfner. Elektrolytische Erzeugung von Chlor [2]). — Gemäfs vorliegender Erfindung soll zur Beseitigung der Polarisation bei der Elektrolyse von Chloriden oder Salzsäure Kupferchloridlösung benutzt werden. Es entsteht sodann durch die reducirende Wirkung des elektrolytischen Stromes Kupferchlorür, das durch die Gegenwart von Chloriden, wie Kochsalz oder Salzsäure, entsprechend ihrer Lösungsfähigkeit in Lösung gehalten wird und nach in saurer Lösung durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff erfolgter Oxydation zu Chlorid in dem elektrischen Procefs wieder Verwendung findet, so dafs ein Kreisprocefs erzielt wird. Behufs Erzeugung von Brom und Jod werden die Chloride bezw. die Salzsäure ganz oder theilweise durch die entsprechenden Brom- bezw. Jodverbindungen ersetzt. *Op.*

H. Loesner. Verfahren zur Isolirung von Chlor aus Gasgemischen [3]). — Das chlorhaltige Gasgemenge wird durch flüssige organische Körper geleitet, welche bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur von Chlor nicht angegriffen werden, und aus diesen Lösungen wird das Chlor durch Erwärmen oder Druckverminderung wieder abgeschieden. Als

---

[1]) D. R.-P. Nr. 83565. — [2]) D. R.-P. Nr. 80735. — [3]) D. R.-P. Nr. 82437.

hierzu geeignet wurden befunden: Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrocumol, Chlorbenzol, Chlortoluol, Brombenzol, Bromtoluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, flüssige Paraffine, Monochloressigsäureäthylester. o-Nitrotoluol z. B. absorbirt bei gewöhnlichem Druck bis zu 11 Proc. Chlor und giebt es bei höherer Temperatur oder Druckverminderung wieder ab. *Op.*

P. J. Worsley, W. Windus u. B. Bracey. Verbesserungen in der Leitung und Absorption von Chlorgas[1]. — Das Gas wird in einem mit Blei ausgefütterten oder irdenen Gefäfs durch herabrieselnde concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Trockenes Chlorgas greift Metalle nur wenig an und kann mittelst gewöhnlicher Pumpen durch Kalkmilch geprefst werden. *Op.*

Richard Lorenz. Ueber die Umwandlung von Chlor in Salzsäure[2]. — Das bei vielen elektrolytischen Processen an der Anode entweichende Chlor kann zur Darstellung von Salzsäure verwendet werden. Die Reaction $4\,ClH + O_2 \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$ führt zu einem Gleichgewicht, kann aber bis zur völligen Umsetzung des Chlors in Chlorwasserstoffgas dadurch geleitet werden, dafs man dem Reactionsgemisch dauernd den Sauerstoff entzieht. Zu diesem Zwecke wird das Gasgemisch über glühende Kohlen geleitet, wobei sich die Umsetzung quantitativ nach der Gleichung $2\,Cl + H_2O + C = CO + 2\,HCl$ vollzieht. Dieses Verfahren würde sich zweifellos in die Technik einführen lassen und von Wichtigkeit werden, wenn die Beschaffung von Salzsäure durch Aufhören der Sodadarstellung nach Leblanc Schwierigkeiten machen würde. *Hz.*

Edgar F. Smith und Jos. G. Hibbs. Ueber die Wirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf die Salze der Elemente der V. Gruppe des periodischen Systems[3]. — Nachdem früher[4] der Nachweis gelungen war, dafs Vanadate durch Salzsäuregas in der Wärme völlig zerlegt werden, wurden jetzt Versuche mit Säuren anderer Elemente der V. Gruppe des periodischen Systems angestellt. Dabei ergab sich, dafs Nitrate, schon in der Kälte von Salzsäuregas angegriffen, in der Wärme völlig in Chloride verwandelt werden. Pyrophosphate erleiden keine Umwandlung, während Pyroarseniate beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome völlig unter Verflüchtigung des Arsens zersetzt werden. *Hz.*

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 16151; Chem. Soc. Ind. J. 13, 810. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 74—77. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 682—686. — [4]) Daselbst 11, 578.

Edgar F. Smith u. Fred. L. Meyer. Ueber die Einwirkung von gasförmigen Halogensäuren auf die Salze der Elemente der V. Gruppe des periodischen Systems[1]). — Im Anschlufs an Untersuchungen über die Zerlegung von Vanadaten, Nitraten, Pyrophosphaten und Pyroarseniaten durch Salzsäuregas[2]) folgen analoge Versuche mit den anderen Halogensäuren. Natriumnitrat wird durch Flufssäuregas bei 250° völlig zerlegt, Vanadate und Pyroarseniate nur theilweise und Pyrophosphate gar nicht. Durch Bromwasserstoffgas werden Nitrate und Pyroarseniate völlig, Vanadate unvollständig und Pyrophosphate gar nicht in Bromide verwandelt. Jodwasserstoffgas bildet aus Nitraten und Pyroarseniaten unter häufigen Explosionen die Jodide. *Hz.*

V. H. Veley. Die Wirkung von Chlorwasserstoff auf die Oxyde von Baryum, Calcium und Magnesium[3]). — Trockenes Chlorwasserstoffgas wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 40° auf Kalkoxyd, wohl aber bei 80°. Magnesia wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, dagegen bei 40°, Baryumoxyd bei allen Temperaturen von trockenem Chlorwasserstoffgas angegriffen. — In der Discussion wird bezweifelt, dafs das Gas genügend getrocknet war. *Hz.*

E. Solvay. Verfahren zur Darstellung von unterchlorigsauren Salzen[4]). — Erfinder hat beobachtet, dafs durch die Gegenwart von Wasserstoff die Absorption des elektrolytisch gewonnenen Chlors durch eine Base aufserhalb der elektrolytischen Zelle behufs Darstellung von unterchlorigsauren Salzen (z. B. von Chlorkalk) nicht beeinträchtigt und auch die Explosionsgefahr des Chlorwasserstoffgemisches vermindert wird, wenn man nicht einen mit grofsen Materialmengen arbeitenden, sondern einen kleineren, continuirlichen Chlorirungsapparat verwendet. Eine jegliche Gefahr einer Explosion des genannten Gasgemisches kann auch durch Verdünnen des letzteren mit einer früheren Behandlung entstammendem Wasserstoff beseitigt werden. Diese Beobachtungen haben zu einer solchen Vereinfachung der Construction des elektrolytischen Apparates geführt, dafs das Diaphragma lediglich die Flüssigkeiten scheidet, während die entweichenden Gase gemeinsam aufgefangen und der zu chlorirenden Base zugeführt werden. *Op.*

D. Albert Kreider. Die Darstellung von Ueberchlorsäure und ihre Anwendung zur Kaliumbestimmung[5]). — Durch Erhitzen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 735—739. — [2]) Siehe vorhergehendes Referat. — [3]) Chem. News 71, 34. — [4]) D. R.-P. Nr. 80663. — [5]) Sill. Am. J. [3] 49, 443—448.

zerfällt Natriumchlorat nach der Gleichung: $2 NaClO_3 = NaCl + NaClO_4 + O_2$. Wenn das dieser Gleichung entsprechende Gasquantum weggegangen ist, wird die Masse mit Salzsäure zur Trockne gebracht und mit concentrirter Salzsäure ausgezogen, in der das Kochsalz fast unlöslich ist. Nach dem Filtriren wird die Lösung wieder zur Trockne gebracht und mit 97proc. Alkohol behandelt, in den *nur* das Natriumperchlorat übergeht. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Eindampfen wird der Rückstand mit concentrirter Salzsäure aufgenommen, wodurch die freie Säure und Chlornatrium entsteht; letzteres ist in Salzsäure unlöslich und kann wie anfangs entfernt werden. — Die Ueberchlorsäure kann mit Vortheil zur quantitativen Kaliumbestimmung dienen. Schwefelsäure mufs vorher durch Baryumchlorid entfernt werden; bei Anwesenheit von Phosphorsäure mufs ein grofser Ueberschufs von Ueberchlorsäure zur Anwendung gelangen. Das Kalium kann als Perchlorat auch in Salzgemischen gut bestimmt werden, wie einige Beleganalysen erweisen. *Hz.*

Henryk Arctowski. Notiz über die Krystallisation des Broms[1]). — Aus einer sehr concentrirten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff krystallisirt beim Abkühlen auf — 90° Brom in feinen, einige Millimeter langen Nadeln von dunkel carminrother Farbe aus. Das durch Abkühlen von Brom erhaltene feste Brom zeigt beim Zerkleinern krystallinischen Bruch und feine Streifung der Flächen. *Hz.*

Otto Wickl. Ueber die Krystallisation von Brom in Schwefelkohlenstoff[2]). — Es wird eine Beobachtung von Arctowski[3]) bestätigt, dafs Brom aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff bei — 90° in carminrothen Krystallen auskrystallisirt. *Hz.*

E. Ludwig. Eine neue Jodquelle in Zablacz [Oesterreich-Schlesien][4]). — Die Quelle hat einen so hohen Jodgehalt, dafs man aus 1 Liter 3,54 g Jodnatrium gewinnen kann. *Hz.*

Franz Hundeshagen. Ueber jodhaltige Spongien und Jodospongin[5]). — Verfasser untersuchte eine grofse Anzahl tropischer und subtropischer Spongien auf ihren Jodgehalt. Derselbe betrug bei manchen Arten, je nach ihrer Herkunft, bis zu 14 Proc. Das heifse Klima scheint für die Anreicherung des Jods in der organischen Substanz der Meeresbewohner eine wesentliche Bedingung zu sein. Die Hornsubstanz der Jodspongien ist bei den

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 25—26. — [2]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 49, 794; Ref.: Chem. Centr. 67, 86. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 25; siehe vorstehendes Referat. — [4]) Wien. klin. Wochenschr. 8, 159—160; Ref.: Chem. Centr. 66, 1080. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 473—476.

verschiedenen untersuchten Arten in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten aufserordentlich ähnlich und wahrscheinlich im Wesentlichen gleich. Obwohl es gelang, aus der aufgeschlossenen Spongiensubstanz die jodorganischen Spaltungsproducte in Form unlöslicher Metallsalze zu fällen, in diesen durch Fractioniren das Jod mehr und mehr anzureichern und durch Zersetzung (z. B. mit Schwefelwasserstoff) metallfreie Lösungen der noch unreinen Jodsubstanz zu erhalten, so war es doch wegen der leichten Zersetzlichkeit der gesuchten Verbindungen unmöglich, eine einheitliche Verbindung als Trägerin des Jods abzuscheiden. Auf Grund der erhaltenen Zersetzungsproducte müssen es jodirte Amidofettsäuren und zwar Jodamidofettsäuren oder Jodtyrosine oder beide zugleich sein. Als natürlichen jodorganischen Complex mufs wohl ein jodirtes sponginähnliches Albuminoid angenommen werden, das Verfasser als Jodospongin bezeichnet. — Eine technische Ausbeutung der Jodspongien ist allerdings nur dann als nutzbringend anzusehen, wenn es gelänge, diese wenig verbreiteten und langsam wachsenden Schwämme in flachen, ruhigen Meeresbecken wie in Plantagen massenhaft zu züchten. *Op.*

E. Baumann. Ueber das normale Vorkommen von Jod im Thierkörper[1]). — Durch Kochen von Schilddrüsen mit 10proc. Schwefelsäure erhält man einen Niederschlag, dem durch wiederholtes Auskochen mit 85proc. Weingeist die wirksame Substanz der Schilddrüsen entzogen werden kann. Der Rückstand dieser alkoholischen Lösung wird durch Petroläther von Fetten und Fettsäuren gereinigt und in 1proc. Natronlauge gelöst. Durch Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung die gereinigte Substanz in graubraunen Flocken wieder aus. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld stellen diesen Stoff im Grofsen dar und bringen ihn unter dem Namen Thyrojodin in den Handel. Das Präparat ist in Wasser fast unlöslich, in Weingeist schwer löslich und zersetzt sich beim Erwärmen unter Aufblähen und Entwickelung des Geruches von Pyridinbasen. Das Thyrojodin zeigt keine Eiweifsreactionen, enthält etwas Phosphor (ca. 0,5 Proc.) und beträchtliche Jodmengen. Die reinste Probe gab einen Gehalt von 9,3 Proc. Jod. Diese Versuche waren mit den Schilddrüsen von Hammeln vorgenommen worden; es zeigte sich, dafs auch die Schilddrüsen des Menschen und des Schweines ganz ähnliche Verbindungen enthalten. Eine weitere Probe ergab die Anwesenheit von Jod in Kröpfen, wodurch für die Jodbehandlung dieser

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 319—330.

Krankheit eine wissenschaftliche Grundlage geschaffen ist. Ueber die Frage, woher das Jod dem Organismus geliefert wird, und über zahlreiche physiologische Probleme, die der Nachweis des Jods im Thierkörper anregt, wird der Verfasser später Weiteres berichten. *Hz.*

Paul Gredt. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Jod aus Hochofengasen [1]). — Die Hochofengase werden durch ein System von wagerechten oder auf- und absteigenden Röhren mit möglichst geringer Geschwindigkeit geleitet und währenddessen einem künstlichen Wasserregen ausgesetzt. Die Lösung, welche durch Aufnahme der löslichen Bestandtheile der Gichtgase entsteht, wird bis zur genügenden Concentration zur Regenbildung verwendet und dann eingedampft. Der feste Rückstand wird in einer Destillationsblase bis zur Bildung einer flüssigen Masse erhitzt, wobei sich Ammoniak und Cyanverbindungen verflüchtigen. Nach beendeter Destillation läfst man den flüssigen Rückstand, der gewöhnlich aus Jodkalium, Chlorkalium und Chlorcalcium besteht, ab, löst ihn in Wasser auf und gewinnt das Jod durch fractionirte Krystallisation aus der Lösung. *Op.*

M. Klar. Einwirkung von Jod auf Liquor Natrii hypochlorosi [2]). — Setzt man zu einer Lösung von Natriumhypochlorit Jodtinctur, so wird das Jod, so lange noch Natriumhypochlorit vorhanden ist, unter Entfärbung gelöst, dann erst geht ein Ueberschufs derselben mit rothbrauner Farbe in Lösung. Bei Zusatz von Alkohol fällt sofort ein schön krystallisirter Niederschlag aus, der aus jodsaurem Natrium besteht. Diesen chemischen Procefs erklärt Verfasser folgendermafsen: Das Jod scheidet aus dem Hypochlorit Chlor aus, das in Gegenwart von Wasser das unterjodigsaure Natrium zu jodsaurem Natrium oxydirt. Ein anderer Theil des stetig sich entwickelnden Chlors setzt sich mit Jod zu Jodmonochlorid um, das sich mit Wasser zu Salzsäure und Jodsäure umsetzt. Salzsäure wie Jodsäure scheiden als stärkere Säuren aus unzersetztem Natriumhypochlorit unter Bildung von Chlornatrium und jodsaurem Natrium unterchlorige Säure aus, die ebenfalls das unterjodigsaure Natrium (siehe oben) zu jodsaurem Natrium oxydirt. Alle diese Processe, verbunden mit Secundärprocessen, laufen schnell neben einander, bis alles Hypochlorit in Jodat übergeführt ist. Der Ueberschufs von Jod geht mit rothbrauner Farbe in Lösung. Das jodsaure Natrium wird durch Alkohol, in dem es so gut wie unlöslich ist, sofort gefällt. *Op.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 83070. — [2]) Pharm. Zeitg. **40**, 173—174.

E. u. B. Klimenko. Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Jodkalium[1]). — Bei Anwesenheit von Salzsäure wird bekanntlich auf 1 Mol. der unterchlorigen Säure 1 Mol. Jod ausgeschieden. Die unterchlorige Säure allein scheidet aber quantitativ die halbe Menge Jod aus; die andere Hälfte wird bei Zusatz verdünnter Salzsäure zu der schon titrirten Lösung ausgeschieden. Verfasser formuliren den Vorgang folgendermaſsen: vor dem Zusatz der Salzsäure: $6HClO + 7KJ = 6J + KJO_3 + 6KCl + 3H_2O$ und nach dem Zusatz: $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$. Die angewendete unterchlorige Säure wurde durch Einwirkung von Chlorwasser auf feuchtes Quecksilberoxyd bereitet. Die abfiltrirte Lösung wurde destillirt. Bei $99^3/_4{}^0$ destillirten ungefähr dreiviertel des Retorteninhalts, welche in drei Fractionen aufgenommen wurden. Die ersten zwei Fractionen zeigten die obige halbe Theilung der Jodausscheidung. Die dritte Fraction hingegen schied vor HCl-Zusatz mehr als die Hälfte des Chlors aus, was sich aus der Anwesenheit von freiem Chlor, das bei der Destillation der unterchlorigen Säure durch Zersetzung derselben entstanden war, erklären läſst. *Tit.*

Seliwanoff. Zur Frage über die Einwirkung der unterchlorigen, unterbromigen und unterjodigen Säuren auf Jodkalium[2]). — Verfasser hatte das Thema schon vorher behandelt[3]). Zur Untersuchung der Wirkung der Säuren auf Jodkalium benutzte er die haloidsubstituirten Succinimid und Acetamid, welche bei Einwirkung von Wasser die unterchlorige u. s. w. Säure in Freiheit setzen und bei der Bestimmung des Jods nicht störend sind. Zu einer überschüssigen neutralen Lösung des Jodkaliums wurde die betreffende Haloidverbindung zugefügt (in Lösung oder in Pulverform), das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt und das nach Ansäuern (durch Zersetzung der Jodsäure) ausgeschiedene Jod ebenfalls titrirt. Es stellte sich heraus, daſs bei der ersten Reaction mehr als 1 Atom Jod auf 1 Mol. unterbromiger Säure ausgeschieden wird. Bei der zweiten Reaction dagegen wird viel weniger Jod ausgeschieden. Dieses läſst sich nur dadurch erklären, daſs neben der Jodsäure noch freies Alkali entsteht. So entsprachen die Zahlen bei Einwirkung des Acetamidjodids der Formel: $8HOJ + 3KJ = 10J + KJO_3 + 2KOH + 3H_2O$. Dies wird durch den Ueberschuſs des Jodkaliums erklärt, welches die Bildung der Jodsäure aus Jod und KOH hemmt. Folgende

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 249—253. — [2]) Daselbst, S. 553—568. — [3]) Daselbst 26, 435.

von der Concentration abhängt. Sowohl in den verdünnteren ($d = 1,3$), als auch in den concentrirten Säuren ($d = 1,7$) wird bei niederer Temperatur kaum etwas Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Eine stark verdünnte Ueberschwefelsäurelösung enthält auch nach mehreren Tagen kein Wasserstoffsuperoxyd. — Bei einer Säure von $d = 1,445$ betrug die Ausbeute in den ersten $2^1/_2$ Stunden 50,5 Proc., in zwei weiteren Stunden noch 13,6 Proc. und bei weiterer Elektrolyse zersetzte sich dann sogar die gebildete Ueberschwefelsäure. Die Maximalausbeute wird um so später erreicht, je verdünnter die Säure war. Gleichzeitig findet eine starke Concentrationsverschiebung statt und die Schwefelsäure in der Anodenkammer wird immer concentrirter. Man kann die Bildung der Ueberschwefelsäure auch ohne Diaphragma ausführen, mufs aber dabei jedes Aufrühren des Elektrolyten vermeiden. Zu dem Zwecke wurde die Kathode, ein Platindraht, dicht unter der Oberfläche angebracht; der entwickelte Wasserstoff konnte also den Elektrolyten nicht aufrühren. *Mr.*

K. Elbs und O. Schönherr. Studien über die Bildung von Ueberschwefelsäure [1]). — Zur Darstellung von reiner, ziemlich concentrirter Ueberschwefelsäurelösung wurde verdünnte Schwefelsäure mit Diaphragma unter Eiskühlung mit einem Strom von 2 bis 3 Amp. elektrolysirt. Als Kathode diente ein gröfseres cylindrisches Platinblech, als Anode ein Platindraht von 2,5 qcm [2]) Oberfläche. Im Anfang betrug die Ausbeute 70 Proc. und war nach einer Nacht auf 3 Proc. Stromausbeute gesunken, worauf die Elektrolyse unterbrochen wurde. In einem eingeschalteten Kupfervoltameter waren 32,5 g Cu transportirt, was 27,5 Amp.-Stunden entsprach. Die von Wasserstoffsuperoxyd freie Anodenflüssigkeit enthielt neben 129 g H_2SO_4 510 g $H_2S_2O_8$ im Liter. Die Ausbeute beträgt 29,6 Proc. Zur Darstellung reiner Perschwefelsäurelösung verreibt man die Lösung mit Baryumcarbonat bei 0° und filtrirt vom Baryumsulfat ab. Man erhält so eine Lösung von reiner Ueberschwefelsäure, die sich glatt titriren läfst. Die Lösung enthielt 519 g $H_2S_2O_8$ im Liter und besafs die Dichte 1,3 bei 0°. Bezüglich der Dichte der Ueberschwefelsäurelösungen in dem untersuchten Intervall von $d = 1,0 - 1,3$ ergab sich weiter, dafs die Dichten geringer sind als bei Schwefelsäure gleichen Gehalts. Reine Ueberschwefelsäure ist bei niederer Temperatur in Lösung ziemlich beständig, während bei Gegenwart von

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 245—252. — [2]) Im Original steht irrthümlich „qm."

Schwefelsäure die Umwandlung sehr schnell erfolgt. Bei höherer Temperatur erfolgt dagegen der Zerfall sehr schnell, wird aber dennoch erst bei längerem Kochen vollständig. Oxalsäure liefs sich sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung nicht vollständig oxydiren. Verwendet man als Anodenflüssigkeit ganz oder theilweise mit Ammoniak neutralisirte Schwefelsäure, so steigt mit dem Gehalt an Ammonsulfat die Ausbeute an Ueberschwefelsäure. Bei einer Stromdichte von $D_a = 100$ war die Ausbeute ein Maximum und betrug 85 Proc. Es ist nun von vornherein möglich, dafs die Lösung von Ammonsulfat die Anionen SO_4 und $NH_4 . SO_4$ enthält. Die Bildung von überschwefelsaurem Ammonium konnte durch Zusammenlagerung der Ionen der zweiten Art geschehen. Dies wird aber unwahrscheinlich, da die neutrale Ammonlösung sofort nach dem Beginn der Elektrolyse selbst bei concentrirtem Ammoniak als Kathodenflüssigkeit sauer wird. Macht man die Anodenflüssigkeit dagegen ammoniakalisch, so bildet sich Stickstoff und Ammoniumnitrat. Bei der Untersuchung über den Einflufs anderer Metallsulfate auf die Elektrolyse von Schwefelsäure ergab sich, dafs Nickelosulfat und Kobaltosulfat zu den entsprechenden Oxydverbindungen oxydirt werden, ebenso bildet sich bei Gegenwart von Chromsulfat immer etwas Chromsäure. Diese Metalle wurden daher von der Betrachtung ausgeschieden. Es ergab sich, dafs Nickel, Ammonium, Kalium und Aluminium die Stromausbeute an Ueberschwefelsäure wesentlich erhöhen. Sehr auffallend ist, dafs Natrium die Bildung der Säure nicht günstig beeinflufst. Eine verdünnte Säure von 360 g H_2SO_4 im Liter gab bei 50 Atm. Stromdichte in 15 Minuten 28 Proc. Ausbeute, werden 20 g H_2SO_4 in dieser Lösung mit Natrium bezw. Kalium neutralisirt, so betrugen die Ausbeuten in derselben Zeit 31,6 Proc. und 47,8 Proc. Obwohl die meiste Menge Kalium bald als unlösliches Persulfat unwirksam wurde, betrug nach einstündiger Elektrolyse die Ausbeute doch noch 34,9 Proc., dagegen bei reiner Säure nur 26,7 Proc. Die Meinung, dafs dieser Einflufs sich vielleicht auf die Ueberführung der Ueberschwefelsäure in den nicht ionisirten Zustand zurückführen liefse, wird wenig wahrscheinlich, wenn man sieht, dafs Aluminium, welches kein schwer lösliches Persulfat bildet, schon in sehr geringer Menge den Procefs günstig beeinflufst. Neutralisirt man in der Säure, deren Concentration oben angegeben ist, 10 g H_2SO_4 durch Aluminium, so wurde doch nach 15 Minuten 41,6 Proc. und bei Neutralisation von 5 g H_2SO_4 doch noch 35,1 Proc. Ausbeute erhalten. Bei einstündigem Stromdurchgang wurde bei reiner Säure in diesem

Versuche nur 21,1 Proc., bei dem gröfseren Aluminiumzusatz 40,0 Proc. und bei dem kleineren 37,9 Proc. erhalten. Offenbar gelangen bei Gegenwart dieser Salze weit mehr für die Bildung von Ueberschwefelsäure günstige Ionen zur Abscheidung als bei reiner Säure. Ebenso wirkt Salzsäure. 50 ccm einer reinen Säure, die 43,9 Proc. Ausbeute ergeben hatte, gab nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure sofort 69 Proc., wobei starker Chlorgeruch auftrat. Nach einer Stunde betrug die Ausbeute 67,4 Proc. Chlorgeruch war dann nicht mehr zu bemerken. Salpetersäure übt keinen merklichen Einflufs aus. Möglicher Weise ist beim Aluminium ein geringer Chlorgehalt von Einflufs gewesen. Von wesentlichem Einflufs ist die Beschaffenheit der Elektrode. Die besten Resultate gaben frisch ausgeglühte oder mit warmem Königswasser behandelte Platinelektroden, während platinirte Drähte sehr schlecht wirkten. Bringt man die Elektrode auch nur eine Minute lang in eine Platinirungslösung, so dafs noch keine sichtbare Abscheidung von Platinmohr stattgefunden hat, so wird die Wirkung dennoch geringer. Die günstigste Ausbeute wurde bei horizontal ringförmiger Elektrode, bei Verwendung einer Säure der Dichte 1,45 und unter Zusatz von Ammoniumsulfat, erhalten. *Mr.*

K. Elbs. Einige Versuche mit Ueberschwefelsäure [1]). — Verfasser beschreibt eine einfache Vorrichtung zur Demonstration der Bildung und der Reactionen der Ueberschwefelsäure. Als Elektrolysirgefäfs dient ein in eine Kühlwanne eintauchendes weites Probirrohr; die Anode besteht aus einem gröfstentheils mit einer ausgezogenen Glasröhre umgebenen Platindraht und taucht bis fast auf den Boden ein, während die Kathode, eine Platinschlinge, dicht unter der Oberfläche sich befindet. Ueber die Anode ist dann noch ein trichterförmig erweitertes Glasrohr gestülpt, damit die Sauerstoffbasen nicht die Anodenflüssigkeit fortführen. Die Stromdichte an der Anode soll pro Quadratdecimeter 100 Amp. betragen. Nach fünf Minuten giebt bei einer Stromstärke von 2 Amp. die Anodenflüssigkeit schon die Perschwefelsäurereactionen. Ueberschwefelsäure giebt nur in neutraler oder nahezu neutraler Lösung mit Bleinitrat einen weifsen, unter Bildung von Bleisuperoxyd sich bald bräunenden Niederschlag. Daraus geht hervor, dafs die Perschwefelsäure nicht zur Erklärung der Vorgänge im Bleiaccumulator herangezogen werden kann. Verwendet man eine Lösung von Kaliumsulfat in Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 162—163.

von $d = 1,3$, so scheiden sich bald die schwer löslichen Krystalle des Kaliumpersulfats aus. In dem Apparat läfst sich auch die Umwandlung von Kobaltosulfat in Kobaltisulfat zeigen, in dem bei Stromdurchgang die Flüssigkeit an der Anode erst braun, dann blauviolett und schliefslich dunkelgrau wird. Die Lösung an der Kathode dagegen bleibt roth. Verdünnt man die grüne Lösung, so schlägt ihre Farbe unter Sauerstoffentwickelung bald um.
Mr.

Selen. Tellur.

A. de Grammont. Ueber das Spectrum des Selens und einiger Selenverbindungen [1]). — Noch leichter als den Schwefel kann man die Gegenwart des Selens in Mineralien nachweisen, wenn man zwischen zwei Bruchstücken des Elementes oder seiner Verbindungen starke Condensatorfunken überspringen läfst. Da nicht in geschlossenen Röhren gearbeitet wird, werden durch das Luftspectrum einige Linien von Selen, vor Allem λ 465,8 verwischt, während die meisten Linien sowohl beim Selen wie auch bei den Seleniden sehr charakteristisch ausfallen. Diese Linien werden vom Verfasser in einer Tabelle zusammengestellt. Berzelinit, Cu_2Se, gab neben den sehr hellen Kupferlinien deutlich die Selenlinien. Aufserdem werden Silber, Blei, Thallium und Magnesium beobachtet. Zorgit gab Spectren von Blei, Kupfer, Selen und Silber. Clausthalit gab Blei, Selen und Silberlinien. Eukairit von Atacama, $Cu_2Se\,Ag_2Se$, zeigte aufserdem die Calciumlinien. Guanajuatit oder Frenzelit, Bi_2Se_3, zeigt ein Spectrum, worin das Wismuth das Selen weit überwiegt und einige Linien desselben auslöscht; er enthält aufserdem Thallium und Kupfer. *Mr.*

Shelford Bidwell. Die elektrischen Eigenschaften des Selens [2]). — Verfasser beschäftigt sich eingehend mit der Deutung der eigenthümlichen elektrischen Widerstandsänderungen des krystallinischen Selens bei Belichtung. Um solche Selenzellen herzustellen, wird ein Glimmerstreifen zwischen zwei Halbcylindern aus Holz eben geprefst und nun in der Mitte des Cylinders ein Schraubengang eingeschnitten, so dafs beim Auseinandernehmen des Cylinders die Glimmerplatte gekerbt erscheint. Um die Kerbe werden abwechselnd zwei ausgeglühte Kupferdrähte gewunden und deren Enden durch zwei Oeffnungen am oberen Ende des Glimmerstreifens geführt. Diese Drahtelektroden, die natürlich sich nicht berühren dürfen, werden nun gleichmäfsig mit gepulvertem, glasigem Selen bestreut.

[1]) Compt. rend. 120, 778—780. — [2]) Phil. Mag. [5] 40, 233—256.

Man schmilzt alsdann das glasige Selen, wobei es in die krystalline Modification übergeht und vertheilt es möglichst gleichmäſsig auf dem Glimmerblättchen. Es wird darauf zunächst schnell gekühlt, worauf man die Platte wieder mehrere Stunden dicht unter dem Schmelzpunkt erhitzt, was gewöhnlich als das *Ausglühen* bezeichnet wird. Nach langsamem Abkühlen zeigt eine solche Zelle im Dunkeln 50000 bis 100000 Ω Widerstand, welcher im diffusen Licht um 50 bis 60 Proc. abnimmt. Die Stromleitung in der Selenzelle hält Verfasser für elektrolytisch und durch die Gegenwart von Seleniden bedingt, so daſs an der Anode amorphes Selen und an der Kathode das Metall niedergeschlagen wird. Da das amorphe Selen ein Nichtleiter ist, also der Widerstand schnell unendlich werden müſste, so geht daraus hervor, daſs es mit dem Elektrodenmaterial sich wieder zu Seleniden vereinigt. Da sich Selen nun sehr leicht einfach in Berührung mit einigen Metallen verbindet, so sind Selenide im Selen fast immer vorhanden. Auch kann man annehmen, daſs die Stromleitung im Selen nach Art der Grotthuſskette stattfindet. Dann muſs man aber nachweisen, daſs die Selenide elektrolytisch zu leiten vermögen und daſs das Licht die Bildung von Seleniden begünstigt. Nimmt man in Platten gegossenes Selen, das nicht mit Metall in Berührung gewesen ist, so findet man, daſs das krystalline Selen keinen bestimmten Widerstand hat, sondern daſs dieser Widerstand wechselt und im Allgemeinen mit der Dauer des *Ausglühens* zunimmt. Den Proceſs des Ausglühens kann man bei den Zellen — mit eingeschmolzenen Elektroden auch ersetzen durch willkürlichen Zusatz von Kupferselenid. Es zeigt sich, daſs die Sensibilität der „ausgeglühten Zellen mit Cu-Drähten“- und Kupferselenid-Selenzellen in gewissen Grenzen dieselbe ist. Immer erniedrigt der Zusatz von Selenid den Widerstand, allerdings auf Kosten der Sensibilität. Damit ist auch erklärt, warum man das Ausglühen — Bildung von Selenid — nicht ungebührlich lange fortsetzen darf. Sehr merkwürdig ist es, daſs es Selenproben giebt, die durch die gewöhnliche Behandlung nicht sensitiv werden. Dieses Selen ist im glasigen Zustande etwas heller, schwieriger schmelzbar und krystallisirt sehr schnell. Solche Zellen zeigten Widerstände von 170000 bis 320000 Ω und die Widerstandsänderung im Licht betrug nur wenige Procente an Stelle von 40 bis 50 Proc. Durch Zusatz von Kupferselenid geht dieses Selen in sehr sensibles über. Der Selenidgehalt der Kupferdrahtzellen beträgt etwa 3,7 Proc. Cu_2Se. Die Thatsache, daſs die Selenzellen mit der Zeit an Widerstand und an Empfindlichkeit verlieren, wird durch ein durch das all-

mählich gebildete Selenid veranlafstes Kurzschliefsen im Element erklärt. Eine Zelle von 100000 Ω verlor in 14 Jahren 99990 Ω und vollkommen ihre Empfindlichkeit, sie wurde mit einer Accumulatorenbatterie von 26 Zellen verbunden und ein Galvanometer eingeschaltet. Beim Stromschlufs gab das Galvanometer einen starken Ausschlag und ging dann auf Null zurück. Der Kurzschlufs war ausgelöst, der Widerstand stieg auf 60000 Ω und ähnlich die Empfindlichkeit. Um die Bildung von Seleniden durch Belichtung zu zeigen, wurden auf einer Kupferplatte Selendämpfe niedergeschlagen und der rothe amorphe Ueberzug in der einen Hälfte belichtet, wobei die belichtete Stelle schnell dunkel chokoladenbraun wurde, während die beschattete Stelle glänzend roth blieb. Dagegen blieben ebenfalls mit rothem Selen überzogene Glimmerplättchen im Lichte unverändert, wodurch der Gedanke einer Umwandlung der rothen Modification in die krystalline ausgeschlossen ist. Untersucht man die Widerstandsänderung einer Selenzelle bei Temperaturänderung, so findet man bei Messungen an den eingeschmolzenen Elektroden immer ein Widerstandsmaximum, dagegen fällt mit steigender Temperatur der Widerstand stetig, wenn man denselben mit angeprefsten Elektroden mifst. Das beobachtete Maximum wird den verschiedenen Wärmeausdehnungen zugeschrieben, die naturgemäfs Lockerung der Contactstelle hervorrufen müssen. Durch einen besonderen Transpirationsversuch wurde die Porosität des krystallinen Selens bewiesen und diese Porosität bedingt die Absorption der Luftfeuchtigkeit, die dann den oft beobachteten Polarisationsstrom hervorruft. Mifst man die Polarisation zuerst in der Luft und dann unter einer Glocke über Schwefelsäure, so findet man, dafs die Polarisation unter der Glocke schnell abnimmt. Ueber Wasser wird natürlich die Polarisation wieder gröfser. Da das Wasser einen Theil der Stromleitung übernimmt, zeigte die Selenzelle über concentrirter Schwefelsäure einen gröfseren Widerstand. Auf die Empfindlichkeit scheint die Gegenwart von Feuchtigkeit einen geringen begünstigenden Einflufs auszuüben. — Beim Stromdurchgang durch die Zelle Platin - feuchtes Papier - Kupferselenidstreifen-feuchtes Papier - Platin schied sich an der Kathode Kupfer, an der Anode rothes Selen aus. Macht man Kupferselenid zur Kathode und Platin in Wasser zur Anode, so scheidet sich rothes Selen ab, das mit Selenid verunreinigt ist. Aehnliche Resultate gaben Streifen aus Selen - Kupferselenidmischungen. Verfasser ist auch der Meinung, dafs krystallisirtes Selen durch den Strom in rothes verwandelt wird. Das abgeschiedene Selen ist sicher elektro-

lytischen Ursprungs; denn Wasserstoff im status nascens vermag kein Selen aus dem Kupferselenid in Freiheit zu setzen. Waren in die Zelle Platindrähte eingeschmolzen, so wurde keine Selenabscheidung beobachtet. Der photoelektrische Strom, der entsteht, wenn eine Selenzelle belichtet wird, wird nur durch die Strahlung ausgelöst und ist sicher nicht thermoelektrischen Ursprungs. Er verschwindet beim Trocknen der Zelle über Schwefelsäure und beruht wohl auf einer durch Licht beschleunigten Oxydation des feuchten Selens. Die von Adams und Day gemachte Beobachtung, dafs die Stromrichtung im Platinselenthermoelement von dem kürzeren oder längeren „Ausglühen“ abhänge, dafs also Selen in der thermoelektrischen Reihe über und unter dem Platin stehen könne, schliefst einen Versuchsfehler ein. Sobald man die Feuchtigkeit ausschliefst, fliefst der Thermostrom immer vom Platin zum Selen. *Mr.*

H. Pélabon. Ueber die Bildung des Selenwasserstoffs[1]. — Erhitzt man geschmolzenes Selen in Gegenwart eines Gemisches von Wasserstoff und Selenwasserstoff, so wird eine beträchtliche Menge Selenwasserstoff absorbirt und beim Erkalten wieder abgegeben. Die Thatsache mufs man beim Studium des Temperatureinflusses auf die Bildung des Selenwasserstoffs in Betracht ziehen. Erhitzt man also Selen und Wasserstoff im geschlossenen Rohre und kühlt dann rasch ab, so wird der nun vorhandene Selenwasserstoff einerseits aus dem wieder abgekühlten Selen stammen, andererseits bei der Versuchstemperatur als Gas schon vorhanden gewesen sein. Die Menge des bei einer bestimmten Temperatur absorbirten Selenwasserstoffs wird natürlich von der Menge des vorhandenen Selens wesentlich abhängen. Verfasser suchte daher den Versuch so einzurichten, dafs bei der Versuchstemperatur so wenig wie irgend möglich von der flüssigen Phase vorhanden war, um die Menge des absorbirten Selenwasserstoffs möglichst zu vermindern. Mit dieser Vorsichtsmafsregel wurde dann bei verschiedenen Temperaturen das Verhältnifs $\frac{p_1}{p_2}$ der Partialdrucke des Wasserstoffs zum Selenwasserstoff bestimmt. Die erhaltenen Werthe lassen sich als Temperaturfunction darstellen und entsprechen der von Gibbs und Duhem abgeleiteten Gleichung:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{M}{T} + N . \log T + S.$$

[1] Compt. rend. 121, 401—404.

M, N und S sind Constanten, T die absolute Versuchstemperatur. Aus drei Versuchen bei 350°, 440° und 510° wurden für M, N, S die Werthe 13170,3, 15,53 und 119,88 abgeleitet. Aus diesen Daten läfst sich dann ein Maximalwerth für $\varrho = \frac{p_2}{p_1 + p_2}$ berechnen, der auf die Temperatur von 575° führt, d. h. der Selenwasserstoff besitzt bei 575° ein Maximum der Beständigkeit oder ein Minimum der Dissociation. Weiterhin berechnet Verfasser die Bildungswärme der Masseneinheit des Selenwasserstoffs nach einer ebenfalls von Duhem abgeleiteten Beziehung, wonach die Bildungswärme pro Masseneinheit gleich:

$$L = \frac{R}{E} \frac{\omega_1}{\omega_2} \sigma_1 [N T - M]$$

ist. R ist hier die Gasconstante, E das mechanische Wärmeäquivalent, ω_1 und ω_2 die Molekulargewichte von Wasserstoff und Selenwasserstoff, σ das specifische Volumen von Wasserstoff bei 0° und 760 mm. Es berechnet sich bei 15° $\omega_2 L = -17380$ cal., während Fabre die Zahl — 18000 gefunden hat. Die Uebereinstimmung ist eine gute, wenn man bedenkt, dafs M und N bei anderer Temperatur bestimmt wurden und dafs die Formeln unter der Bedingung gelten, dafs es sich um vollkommene Gase handelt.

Mr.

Bohuslav Brauner. Ueber das Atomgewicht des Tellurs[1]. — Verfasser hat schon früher auf Grund fractionirter Fällungen die Meinung ausgesprochen, das Tellur sei kein einheitliches Element, sondern in ihm sei aufser dem wahren Tellur (Atomgewicht 123 bis 125) noch ein Element von höherem Atomgewicht, vielleicht das Dwitellur ($Dwt = 214$), vorhanden. Jetzt ist Verfasser der Meinung, dafs Tellur eine Mischung des wahren Tellurs mit einem Tetrargon ist, und zwar nach dem Verhältnifs:

$$\frac{125,4 + 130}{2} = 127.7$$

Um den Werth 130 zu bekommen, wird eine achte Gruppe des periodischen Systems geschaffen, die mit Argon = 20 beginnt und die Glieder $A_1 = 20$, $A_2 = 38$, $A_3 = 82$, $A_4 = 130$ enthält. Eine ähnliche Meinung hat übrigens Lecoq de Boisbaudran[2] ausgesprochen, wobei die Zahlen sogar noch kunstvoller zurechtgestutzt sind.

Mr.

---

[1] Chem. Soc. J. 67, 549—551. — [2] Compt. rend. 120, 361.

L. Staudemaier. Untersuchungen über das Tellur[1]). — Die sehr interessante und sorgfältige Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, die Frage nach der Stellung des Tellurs im periodischen System und seine Zugehörigkeit zur Schwefelgruppe, die Retgers bezweifelt hatte, aufzuklären. Vor allen Dingen hat sich Verfasser mit der Darstellung und den Eigenschaften der Tellursäure beschäftigt. Von den bisher zur Darstellung angegebenen Methoden[2]) eignet sich die von Becker, wonach Tellurdioxyd in salpetersaurer Lösung mit Bleisuperoxyd behandelt wird, zwar am besten, aber das Bleinitrat ist kaum zu entfernen und noch schwieriger die zur Bleifällung zugefügte Schwefelsäure. Auch die der Darstellung der Selensäure aus selenigsaurem Silber durch Brom[3]) nachgebildete Operation wurde wieder verlassen, als es gelang, die Methode von Becker so zu modificiren, dafs ein Oxydationsmittel mit in Salpetersäure leicht löslichen Reductionsproducten angewandt wurde. Als Oxydationsmittel diente Chromsäure, die in geringem Ueberschufs zu der Lösung von Te in überschüssiger Salpetersäure hinzugefügt wurde; die Oxydation begann sofort, die Salpetersäure wurde bis zur Ausscheidung von Tellursäure eingedampft und die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen. Man spült die von Chromnitrat und Chromsäure gefärbten Krystalle mit etwas Salpetersäure, löst in wenig Wasser, setzt zur Reduction der Chromsäure einige Tropfen Alkohol hinzu und fällt die Säure mit Salpetersäure. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt, wobei ein rein weifses, chromfreies Präparat resultirt, das auf dem Wasserbade getrocknet wird. In den Mutterlaugen ist nur wenig Tellur noch vorhanden. Oppenheim giebt an, dafs seine Krystalle von Tellursäure matte Flächen zeigten, was Verfasser auf den Schwefelsäuregehalt dieser Krystalle zurückführt. Die Krystalle des Verfassers waren glänzend, nicht hygroskopisch und dürften dem trigonalen System angehören. Aufserdem existirt noch eine reguläre Modification, die aus der heifsen wässerigen Lösung durch Fällen mit Salpetersäure neben der gewöhnlichen erhalten werden kann und die beim Umkrystallisiren in die gewöhnliche übergeht. Bei chromsäurehaltigen Lösungen färben sich die regulären Kryställchen rein gelb. Beide Formen entsprechen der Formel $TeO_4H_2 . 2H_2O$. Bei 0° existirt ein sehr gut tetragonal krystallisirendes Hydrat, $TeO_4H_2 6H_2O$, das bei Temperaturerhöhung sich leicht zersetzt. Als Ausgangsmaterial diente ein

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 189—221. — [2]) Becker, Ann. Chem. 180, 290; vgl. Oppenheim, J. pr. Chem. 71, 236. — [3]) Ber. 6, 1533.

böhmisches Rohtellur mit 40 Proc. Te, aus dem durch Ueberführung in TeO_2 und Oxydation zu Tellursäure dies Element leicht rein erhalten werden kann; die wohl charakterisirte Tellursäure dient dann als Ausgangsmaterial reiner Tellurpräparate. Die so gewonnene reine Tellursäure, $TeO_4H_2 2H_2O$, diente zu einer genauen Bestimmung des Atomgewichts. Zunächst liefs sich constatiren, dafs eine Wasserbestimmung für sich nicht gelingt, da die letzten Spuren erst entweichen, wenn schon TeO_4H_2 in H_2O und TeO_3 zerfällt. Dagegen gelang es mit genügender Genauigkeit, $H_2TeO_4 2H_2O$ durch Erhitzen in einem langhalsigen Kolben in TeO_2 überzuführen. Das Dioxyd wurde dann unter Mischung mit feinvertheiltem Silber und Quarzpulver im Wasserstoffstrom zu Tellur reducirt, wobei das Silber den Zweck hat, die Verflüchtigung von Tellur durch Bildung von Tellursilber zu vermeiden. Aus dem Uebergange von Tellurdioxyd in Tellur wurde das Atomgewicht im Durchschnitt zu 127,6 gefunden, wobei die Schwankungen $\pm$ 0,1 betragen. Aus den Gewichtsverlusten bei Ueberführung von Tellursäuredihydrat in TeO_2 und schliefslich in Tellur ergaben sich kleinere Zahlen, ca. 127,1, die auch erhalten wurden, als das Verwitterungsproduct des Hexahydrats zur Bestimmung herangezogen wurde. Diese Abweichungen beruhen wohl auf einer constanten Fehlerquelle bei der Wasserbestimmung. Das wichtigste Kriterium für die Reinheit des Dioxyds ist seine rein weifse Farbe; geringste Mengen organischer Substanz färben es bräunlich durch Reduction. Das Tellur besitzt also sicher ein höheres Atomgewicht als Jod und Verfasser kann auch keineswegs der Meinung von Brauner beistimmen, der im Tellur fremde Elemente vermuthete. Die Angaben von Brauner werden in dieser Hinsicht einer ausführlichen Kritik unterworfen. Das vom Verfasser gefundene Atomgewicht stimmt vollkommen mit der von Brauner aus dem Tetrabromid abgeleiteten Zahl überein. Auch darf die Hypothese von Retgers, wonach Tellur zum Osmium zu stellen sei, auf Wahrscheinlichkeit nicht Anspruch machen. Tellur ist demnach ein einfaches wahres Metalloid der Schwefelgruppe mit einem sicher höheren Atomgewicht als das des Jods. Zum Schlufs wird noch ein Kaliumtellurat beschrieben, $K_2TeO_4 5H_2O$, das in monoklinen Krystallen krystallisirt. Auch das Sulfotellurat, K_2TeS_4, eignet sich zur krystallographischen Untersuchung. — Die Angabe von Retgers, dafs das Tellur in Methylenjodid löslich sei, beruht auf einem Irrthum. In reinem Methylenjodid ist Tellur unlöslich, dagegen geht in durch freiwillige Zersetzung jodhaltig gewordenem Jodmethylen Tellur als

Tellurjodid in Lösung, woraus sich die abweichende Angabe von Retgers erklärt. *Mr.*

Cabell Whitehead. Tellur: Seine Trennung von Kupferrückständen mit Bemerkungen über einige neue Reactionen [1]. — Während man früher Tellur für ein wenig verbreitetes Element hielt, hat die Metallurgie, vor allem der edlen Metalle, die weite Verbreitung dieses Körpers gelehrt. Besonders bei der Gewinnung von Gold und Silber ist die Gegenwart von Tellur sehr unerwünscht, da Telluride ihr Gold nicht an Quecksilber, Cyanid oder Chlor abgeben, sich auch schlecht concentriren, so dafs viel Gold verloren geht. Auch das Abrösten geht nur schwierig, so dafs man die Telluride mit Kupfer- oder Bleierzen zusammenschmilzt. Man erhält dann ein Kupfer, welches 98,5 bis 99,5 Proc. Cu enthält und aufserdem noch 1000 Unzen Silber und 33 Unzen Gold pro Tonne. Als weitere Verunreinigungen kommen dann vor Arsen, Antimon, Blei, Wismuth, Tellur und Selen. Der Tellurgehalt beträgt 0,04 Proc. Das Kupfer wird dann elektrolytisch nach dem Haydenprocefs raffinirt. Bei diesem Verfahren wird eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung zwischen einer gewalzten Schwarzkupferplatte als Anode und einem reinen Kupferstreifen als Kathode elektrolysirt, und in den Zwischenraum unverbundene Schwarzkupferplatten eingehängt. Es findet dann an den der Anode zugekehrten Flächen der unverbundenen Schwarzkupferplatten, sowie an der Kathode Abscheidung von Kupfer statt, während es auf den gegen gerichteten Flächen in Lösung geht. Dabei geht ein Theil der Verunreinigungen in Lösung, während das meiste als Schlamm zu Boden fällt. Man siebt aus diesem Niederschlage das gröbere Kupfer ab und kocht dann mit Schwefelsäure von 20 Proc. unter Durchleiten von Luft. Dabei gehen Arsen, Antimon, Wismuth und Kupfer in Lösung. Durch Einfliefsenlassen von Silbersulfatlösung wird dann unter Abscheidung von Silber das noch vorhandene Kupfer in Lösung gebracht. Der Niederschlag wird abgeprefst und enthält dann Gold, Silber, Tellur und Bleisulfid. Man trocknet und schmilzt unter Einblasen von Luft zusammen. Dabei wird das Blei und etwas Tellur und Selen entfernt. Man erhält einen Regulus, welcher 950 Thle. Silber und 10 Thle. Gold enthält. Man bringt ihn mit heifser Schwefelsäure in Lösung, wobei das Gold und krystallisirtes Tellurdioxyd ausfallen. Die Silbersulfatlösung wird abgezogen und mit Kupfer gefällt. Es resultirt ein Silber von 990 fein. Hat sich genügend

[1] Amer. Chem. Soc. J. 17, 849—855.

Niederschlag angesammelt, so wäscht man das Gold mit Wasser und Schwefelsäure und entfernt durch Boraxnitratschmelze die letzten Spuren von Tellur und Blei und erhält ein Gold über 990 fein legirt mit etwas Silber. In den Waschwässern wird das Silber als Chlorid und nun das Tellur mit Schwefeldioxyd oder besser mit Kupfer gefällt. Man trägt Sorge, dafs kein metallisches Kupfer mehr vorhanden ist und schmilzt mit der dreifachen Menge Soda und etwas Kohle, löst die Schmelze in heifsem Wasser und fällt aus der weinrothen Lösung das Tellur durch Einleiten von Luft als feines graues Pulver. Man kocht dann den Niederschlag mit Salzsäure, um Eisen und Aluminium zu entfernen und zum Auslösen von Gold und Selen mit concentrirter Cyanidlösung. Das Tellur wird darauf zusammengeschmolzen und eventuell durch Destillation im Wasserstoffstrome weiter gereinigt. — Versetzt man Natriumtellurit mit Chlorammonium, so tritt folgende Zersetzung ein: $Na_2TeO_3 + 2NH_4Cl = 2NaCl + TeO_2 + 2NH_3 + N_2O$. Vielleicht ist so eine Fractionirung des möglicher Weise zusammengesetzten Tellurs möglich. Eine weitere Fractionirung kann man vielleicht durch folgende Reaction $TeCl_4 + 2H_2Te = 3Te + 4HCl$ erreichen: Ferrocyanid wird von Tellurchlorid erst nach einigen Stunden in Berlinerblau verwandelt. Tellur verbindet sich mit Aluminium explosionsartig, wobei Al_2Te_3 gebildet wird, als eine harte, spröde, chokoladenbraune Masse, die sich mit Wasser nach der Gleichung $Te_3Al_2 + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2Te$ umsetzt. Eine elektrolytische Trennung von Kupfer und Tellur gelingt, wenn man in stark alkalischer Cyanidlösung arbeitet, wobei das Tellur pulvrig ausfällt. *Mr.*

Stickstoff.

A. Rossel. Directe Verbindung des Stickstoffs der atmosphärischen Luft mit Metallen in Form von Magnesium-, Aluminium-, Eisen- und Kupfernitrid u. s. w.[1]. — Verfasser giebt zunächst eine Uebersicht über die verschiedenen Versuche, welche von mehreren Forschern ausgeführt sind, um den an sich sehr inerten Stickstoff an Metalle zu binden. Moissan hat nun ferner in seiner Arbeit über die Eigenschaften des Calciumcarbids angegeben, dafs dieses bei höherer Temperatur nicht mit Metallen reagire. Diese Angabe kann Verfasser nicht bestätigen. Er hat vielmehr in Gemeinschaft mit L. Frank festgestellt, dafs, wenn man Calciumcarbid mit feinem Magnesiumpulver im Porcellan-

[1]) Compt. rend. 121, 941—943.

tiegel über einer Bunsenflamme erhitzt, bald eine Flamme auftritt, die von der Verbrennung des Kohlenstoffs des Carbids herrührt; es verbrennt derselbe zu CO_2, während aus dem Calcium das Oxyd entsteht. Nach dem Erkalten ist fast nahezu alles Magnesium in Nitrid, Mg_3N_2, verwandelt, das gemäſs folgender Gleichung sich bildet: $CaC_2 + 3Mg + 2N + 5O = CaO + Mg_3N_2 + 2CO_2$. Wird der Tiegelinhalt mit Wasser versetzt, so entsteht Ammoniak: $Mg_3N_2 + 3H_2O = 3MgO + 2NH_3$. Aehnliche Reactionen liefern die Metalle Aluminium, Zink, Eisen und selbst Kupfer, wenn man sie als feine Pulver mit dem Carbid mischt und an der Luft erhitzt. *Tr.*

L. Maquenne. Ueber die Bindung des Stickstoffs durch die Erdalkalien[1]). — Angeregt durch die Mittheilungen von Limb (Compt. rend. 121, 887) und Rossel (vorstehendes Referat) hat Verfasser, der schon früher erkannt hatte, daſs die Erdalkalien Nitride von der Formel N_2M_3 zu bilden vermögen, seine älteren Versuche wieder aufgenommen. Da die Erdalkalien bei dunkler Rothgluth mit Stickstoff reagiren und Mischungen, welche bis 50 Proc. Calcium bezw. 75 Proc. Baryum enthalten, sich leicht beschaffen lassen, so meint Verfasser, daſs man kein geeigneteres und billigeres Absorptionsmittel, als die genannten für Stickstoff anwenden könne. Erhitzt man beispielsweise in einem Rohre, das mit einem in Quecksilber eintauchenden Manometerrohre verbunden ist, eine gepulverte Mischung von Magnesium und reinem Kalk mit einem Bunsenbrenner, so beginnt nach Ablauf einer gewissen Zeit das gebildete Calcium die Luft zu absorbiren und nach ca. fünf Minuten hat das Quecksilber eine Höhe von 70 bis 73 cm erreicht. Der nicht absorbirte Rest scheint aus nahezu reinem Argon zu bestehen. Bringt man in einen seitlichen Ansatz des Rohres von vorn herein etwas Phosphor, so läſst sich mit diesem Apparate sowohl die Absorption des Sauerstoffs, als auch diejenige des Stickstoffs nach einander demonstriren. Calcium bildet mit Stickstoff ein Nitrid, das durch Wasser unter Ammoniakentwickelung zersetzt wird. An Stelle von Kalk läſst sich bei obigem Versuche auch Baryt verwenden, doch ist in diesem Falle die Absorption nicht so vollkommen. *Tr.*

Berthelot. Ueber eine Verbindung des freien Stickstoffs mit den Elementen des Schwefelkohlenstoffs[2]). — Unter dem Einflusse der Elektricität, sowohl des Funkens, als auch der dunkeln elektrischen Entladung, tritt eine Verbindung zwischen freiem

---

[1]) Compt. rend. 121, 1147—1148. — [2]) Daselbst 120, 1315—1316.

Stickstoff und Schwefelkohlenstoff ein. Als Stickstoff mit Schwefelkohlenstoff in einem über Quecksilber abgeschlossenen Rohre mehrere Stunden dem elektrischen Strome ausgesetzt war, war eine deutliche Stickstoffabsorption eingetreten. Nebenbei bilden sich in Folge der Anwesenheit des Quecksilbers Sulfocyanverbindungen des Quecksilbers gemäfs der Gleichung: $2CS_2 + 2N + Hg = (CS_2N)_2Hg$. Bei stiller elektrischer Entladung gelingt es sogar, wenn man eine hinreichende Zeit einwirken läfst, allen Stickstoff zur Absorption zu bringen. *Tr.*

Julius Stoklasa. Studien über die Assimilation elementaren Stickstoffs durch die Pflanzen [1]). — Aus den angestellten Versuchen ergiebt sich Folgendes: 1. Die Energie der Assimilation von elementarem Stickstoff durch das lebende Protoplasma der Pflanzenzellen steigert sich bei dem Buchweizen mit der Entwickelung der Mächtigkeit der Blätter und Wurzeln. Der geringe Stickstoffgehalt der Samen reicht im ersten Entwickelungsstadium der Pflanze nicht aus; in der Pflanze selbst entwickeln sich die Assimilationsorgane nicht normal. Die Pflanze in sterilisirtem Boden sieht schwächlich aus, die Blätter sind unentwickelt, sterben bald ab, die frischen Keime haben Mangel an Stickstoff zur Bildung des Protoplasmas, des Zellkerns und dergl. Das Mesophyll von Blättern sterilisirter Culturen ist arm an Chlorophyllkörnern in den Palissadenzellen. Pflanzen aus sterilisirten Böden und ohne Stickstoff im Boden können niemals eine höhere Mächtigkeit der Assimilation von elementarem Stickstoff erreichen. 2. Sind alle Nährstoffe und überschüssiger Stickstoff in Form von Salpetersäure vorhanden, so erreicht die Stickstoffassimilation niemals das Maximum, wenn sich die Pflanze in sterilisirtem Boden befindet. 3. Die Assimilation von elementarem Stickstoff ist wohl eine Eigenschaft mit verschiedener Intensität sämmtlicher Phanerogamen. 4. Hellriegel's [2]) Hypothese, als ob nur die Leguminosen durch symbiotischen Procefs fähig wären, elementaren Stickstoff zu fixiren und denselben in organische Bestandtheile der Pflanze zu verwandeln, ist unrichtig. Wenn auch die Richtigkeit der Beobachtungen Frank's bezüglich der Assimilation von elementarem Stickstoff durch das lebende Protoplasma der Zellen der grünen Blätter und Wurzeln zugegeben wird, so kann doch der Meinung nicht beigepflichtet werden, als ob die Existenz und Entwickelung von Bacterien im Boden bei den Phanerogamen keinen Einflufs hätte auf eine erhöhte Assi-

[1]) Landw. Jahrb. 24, 827—863. — [2]) JB. f. 1889, S. 2711.

milation elementaren Stickstoffs durch die Pflanzen. Gewisse Bacterien und Algen vermehren durch ihren Lebensprocefs den Stickstoff im Boden, welcher im ersten Stadium der Pflanzenentwickelung das Wachsthum, die Bildung einer neuen lebenden Materie befördert. Das Chlorophyllkorn dürfte sich auch als wichtiger Factor bei der Assimilation von elementarem Stickstoff darstellen. *Ld.*

Pagnoul. Untersuchungen über den assimilirbaren Stickstoff und über seine Umwandlungen in der Ackererde [1]). — Verfasser führt seine Versuche in Zinkkästen aus, die 60 kg Erde, welche mit verschiedenen Düngemitteln gemischt war, enthielten und die alle auf demselben Untergrunde ruhten. Diese Kästen waren theils offen, theils geschützt gegen Regenwasser. Proben von 60 g wurden aus einer Tiefe der Kästen von 0,3 m entnommen und je 40 g mit einer bestimmten Menge destillirten Wassers ausgezogen. In den Auszügen wurde alsdann die Menge des Ammoniaks, der salpetrigen Säure und der Salpetersäure colorimetrisch ermittelt. Verfasser zieht aus seinen Versuchen, die er ein ganzes Jahr durchgeführt hat, folgende Schlüsse: 1. Wenn Regen im Ueberflufs die Kästen trifft, so können reiche Erden eine beträchtliche Verminderung des Salpeterstickstoffs erfahren. 2. Pflanzen, welche die Erde bedecken, können einen solchen Verlust verhindern. 3. Schwefelkohlenstoff hält, ohne das Salpetersäureferment zu tödten, die Wirkung auf. 4. Die Ammoniakform scheint ein Uebergangszustand zu sein, den der organische Stickstoff annimmt, um in Salpetersäure überzugehen und Schwefelkohlenstoff hält in dieser Umwandlungsperiode nur momentan auf. 5. Die Salpetrigsäureform ist auch ein Uebergangsstadium zur Salpetersäureform. *Tr.*

S. Winogradsky. Untersuchungen über die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben [2]). — Dafs die Pflanzen freien Stickstoff aus der Luft aufnehmen, ist bekannt, jedoch wufste man bisher nicht, wie diese Aufnahme vermittelt wird. Verfasser glaubte, dieselbe auf die Thätigkeit der im Erdboden lebenden Bacterien zurückführen zu dürfen und hat diesbezügliche, sehr eingehende Untersuchungen angestellt, von denen hauptsächlich Folgendes zu erwähnen ist. Zu den Versuchen wurde eine nicht cultivirte und nicht gedüngte Gartenerde benutzt. Um in dieser die gesuchten Bacterien aufzufinden, wurde nicht

---

[1]) Compt. rend. **120**, 812—815; Bull. soc. chim. [3] **13**, 668—671. — [2]) Arch. scienc. biolog. Petersb. **3**, 297—352.

das gewöhnliche Verfahren der Plattenculturen, sondern ein Electiv-Culturverfahren angewendet, indem der Nährboden so gewählt wurde, dafs sich nur bestimmte Bacterien auf ihm kräftig entwickeln konnten, andere Arten — in diesem Falle solche, welche ihren Stickstoffbedarf aus dem Nährboden decken müssen — verkümmern. Der Nährboden mufste also aufser den nothwendigen stickstofffreien Salzen auch eine vollkommen stickstofffreie organische Substanz enthalten. Als letztere wurde die reine Dextrose gewählt. Die Nährflüssigkeit selbst hatte die Zusammensetzung: 1000 ccm destillirtes Wasser, 1 g Kaliumphosphat, 0,5 g Magnesiumsulfat, je 0,01 bis 0,02 g Chlornatrium, Eisensulfat, Mangansulfat, 20 bis 40 g Dextrose und zuweilen etwas Calciumcarbonat. Die Menge des aufgenommenen Stickstoffs konnte in diesen Laboratoriumsculturen naturgemäfs nur eine geringe sein; es fragte sich, ob genügend empfindliche chemische Bestimmungsmethoden beständen. Es hat sich nun gezeigt, dafs die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl auch in diesem Falle sehr gute Resultate liefert, wenn die Titerflüssigkeiten genügend verdünnte sind. Zur Anwendung gelangte $^1/_{20}$-Normal-Schwefelsäure; als Indicator wurde Lakmoïd oder Malachitgrün benutzt. Die Destillation selbst erfolgte in Kolben besonderer Construction bei vermindertem Druck ($^1/_2$ Atm.) unter gleichzeitigem Durchleiten eines schwachen Stromes stickstofffreier Luft. In eine Reihe von Kolben, die in 1 cm hoher Schicht mit der erwähnten Nährflüssigkeit beschickt waren, wurden Proben der Gartenerde gebracht. Nach etwa zehn Tagen trat in einigen Kolben spärliche Mycelbildung und eine geringe Gasentwickelung, in anderen weifse, wie Kefyrkörner aussehende Bacterienhaufen und reichliche Gasentwickelung auf. Die Flüssigkeit befand sich in Buttersäuregährung. Mikroskopisch konnten grofse Mengen einer grofsen Clostridium-Art, die häufig Sporen trug, entdeckt werden. Diese Lebewesen hatten cylindrische Form, waren 1 bis 2 μ dick und zwei- bis dreimal so lang. Im Alter nahmen die Zellen die eigentliche Clostridiumform an, indem sie sich in der Mitte verdickten und an den Enden zuspitzten. Mit Jod färbten sie sich dann violett. Die gebildeten Sporen färben sich mitunter während ihrer Entwickelung etwas. Kleine Mengen der weifsen Bacterienhaufen wurden weiter auf denselben Nährboden übertragen; sie entwickelten sich dort nur langsam und wurden, wenn ihnen ganz geringe Mengen Ammoniakstickstoff zugeführt wurden, leicht vom Schimmel befallen. Durch zehn Minuten langes Erhitzen auf 75° konnten die Schimmelpilze, Hefen und niedere

Bacterien abgetödtet werden, so dafs in den Culturen überwiegend das beschriebene Clostridium, daneben nur noch ein 0,5 μ grofser, sehr feiner, und ein 2 μ grofser Bacillus vorhanden waren. Mit diesen gereinigten Bacterienmischungen wurden andere Kölbchen geimpft. In den meisten trat auch die Buttersäuregährung auf. Verfasser giebt über diesen Theil seiner Untersuchungen ausführliche tabellarische Uebersichten und Darlegungen, aus denen nur hervorgehoben sei, dafs das Gemisch der drei Bacterien thatsächlich freien Stickstoff aus der Luft aufzunehmen vermag, und zwar, wenn überhaupt Buttersäuregährung eingetreten war, in Mengen von 0,42 bis 14,63 mg. Das unregelmäfsige Verhalten der einzelnen Culturkolben gab Veranlassung zu einer Reihe von Untersuchungen über die günstigsten Culturbedingungen. Es wurde gefunden, dafs ein geringer Zusatz von Ammoniak- oder Nitratstickstoff (2 mg) den Beginn der Gährung fördert, während organisch gebundener Stickstoff ohne bemerkenswerthen Einflufs blieb. Die Dauer der Gährung wurde allerdings auf das Doppelte verlängert; der ganze Vorgang war aber ein regelmäfsigerer und fünf bis acht Tage genügten, um 1 g Glukose zu zersetzen. Bei vermindertem Luftzutritt war der Erfolg ein ähnlicher. Die Untersuchungen wurden nun darauf ausgedehnt, die in den Culturen wachsenden Bacterien näher zu erforschen. Auf festen Nährböden, die aus der erwähnten Nährflüssigkeit und Gelatine, aber ohne Dextrose hergestellt worden waren, wuchsen Colonien des Clostridiums nicht, wohl aber solche der beiden schon erwähnten Bacterien, von denen das grofse als Bacillus α, das kleine als Bacillus β bezeichnet wird. Das Clostridium konnte dagegen in Reincultur auf Kartoffel- und Möhrenscheiben gezüchtet werden. Von den drei Arten vermochte nun keine für sich Gährung hervorzurufen. Bacillus α ist Aërobe, Bacillus β kann anaërob leben, die Clostridiumart ist ausgesprochener Anaërobe. Da die drei Mikroben zusammen die Gährung hervorrufen, so ergiebt sich durch die Versuche, dafs eine streng anaërob lebende Art normal und durch eine unbeschränkte Anzahl von Generationen in der Luft leben kann, wenn sie vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs durch aërobe Arten geschützt wird. Um zu sehen, ob das Clostridium in der That den freien Stickstoff aufnimmt, wurden Reinculturen desselben in einer durch Ueberleiten über glühendes Kupfer vom Sauerstoff befreiten Luft gehalten; auch hier trat die Gährung ein. Die Clostridiumart ist demnach dasjenige Lebewesen, welches den freien Stickstoff aufnimmt. Sie wurde *Clostridium Pasteurianum* benannt. Bezüglich der Einzelheiten

der Versuche sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Weiter zeigte sich nun, dafs die Clostridiumart bei Weiterzüchtung allmählich degenerirt. Der Grund dafür ist in einem beschränkten Stickstoffzutritt zu suchen. Dieser Uebelstand wurde dadurch vermieden, dafs die Culturen in Drechsel'schen Waschflaschen angelegt wurden, in welche ein langsamer Stickstoffstrom durch ein bis nahe auf den Boden reichendes Rohr eingeleitet wurde. Es gelang so, auch gleich aus dem Boden, die Clostridiumart rein zu züchten. Eine Untersuchung zeigte, dafs dieselbe ein typisches Buttersäureferment ist. Bei der Gährung entstehen: Buttersäure, Essigsäure, erstere vorherrschend (4 bis 3 : 1); von flüchtigen sonstigen Stoffen finden sich nur noch Spuren eines höheren Alkohols. Aufser sehr geringen Spuren Milchsäure treten nichtflüchtige Säuren nicht auf. Aufserdem wird Wasserstoff und Kohlensäure entwickelt. Zum Schlufs vergleicht Verfasser die Ergebnisse seiner Arbeiten mit denen, die von Berthelot kurz vorher über die gleiche Angelegenheit veröffentlicht worden waren. Dieser nahm an, dafs die Fähigkeit, Stickstoff aus der Luft aufzunehmen, zahlreichen Bodenbacterien zukomme und hatte bei seinen Arbeiten sich der Plattenculturen bedient. Es wurden nun zehn Arten von Bodenbacterien aus Südrufsland auf ihre Stickstoffaufnahmefähigkeit geprüft und dabei zeigte sich, dafs kein oder nur sehr wenig freier Stickstoff von ihnen gebunden wird. Diese Eigenschaft ist also keineswegs so verbreitet, wie Berthelot annimmt. *Smdt.*

Jules Richard. Ueber das Gas in der Schwimmblase der Fische[1]). — Verfasser hat bei einer Anzahl Fischen, die in grofser Tiefe gefangen waren, die Zusammensetzung der in der Schwimmblase enthaltenen Gase bestimmt. Serranus cabrilla, in 60 m Tiefe gefangen, lieferte ein Gas, das 19,3 Proc. N, 80,7 Proc. O und Spuren von CO_2 enthielt. Conger vulgaris, in 175 m Tiefe gefangen, lieferte ein Gas, das aus 11,9 Proc. N, 87,7 Proc. O und 0,4 Proc. CO_2 bestand. Simenchelys parasiticus, in 1,674 m Tiefe gefangen, ergab ein Gas von 21,4 Proc. N, 78,6 Proc. O und Spuren von Kohlensäure. Die Menge des Sauerstoffs im Verhältnifs zum Stickstoff wächst nicht proportional der Tiefe, wie Biot glaubte. *Tr.*

Dewar. Wissenschaftliche Verwerthung von flüssiger Luft[2]). — Zum Aufbewahren von flüssiger Luft benutzt Verfasser Gefäfse

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 666—667; Compt. rend. 120, 745. — [2]) Chem. News 71, 192—194, 199—201.

mit evacuirtem Mantel. An Stelle der früher angewandten Versilberung solcher Gefäſse bringt Verfasser, um die Strahlung zu vermeiden, etwas flüssiges Quecksilber in den Vacuummantel. Bringt man flüssige Luft in das innere Gefäſs, so scheidet sich auf der äuſseren Fläche des inneren Gefäſses ein Quecksilberspiegel ab. Der *Brechungsindex* des flüssigen Stickstoffs ist für die Linie *D* 1,2053, derjenige der flüssigen Luft 1,2062. Weitere Versuche ergaben, daſs flüssiger Sauerstoff nahezu ebenso diatherman ist wie Chloroform. Berührt man eine Quecksilberdampf enthaltende evacuirte Kugel mittelst eines mit flüssiger Luft benetzten Schwammes, so condensirt sich sofort das Quecksilber als Metallspiegel an der Berührungsstelle. Berührt man eine zweite Stelle mittelst des mit flüssiger Luft benutzten Schwammes, nachdem man bereits einen Quecksilberspiegel erzielt hat, so läſst sich durch die zweite Berührung kein Spiegel erzeugen. Sind zwei ungleich groſse Kugeln durch ein Capillarrohr (2 mm) verbunden und evacuirt (mit einem Ueberschuſs von Quecksilber), so entsteht, wenn man mittelst des erwähnten Schwammes die gröſsere der beiden Kugeln berührt, nur ein einmaliger Quecksilberspiegel, da der Quecksilberdampf zu langsam aus der kleinen Kugel durch die Capillare diffundirt. Werden evacuirte Röhren, die phosphorescirende Materialien enthalten, während des Hindurchschlagens des elektrischen Funkens mit einem mit flüssiger Luft benetzten Schwamm an einer Stelle berührt, so wird zunächst die Phosphorescenz vermehrt. Hiermit vermehrt sich aber auch der Widerstand und schlieſslich findet keine Entladung mehr statt. Werden groſse evacuirte Gefäſse, die etwas Quecksilber- oder Joddampf enthalten, mittelst eines mit flüssiger Luft benetzten Baumwollenbausches in einem dunkeln Raume gerieben, so beobachtet man Funken bezw. Leuchten, wahrscheinlich in Folge einer durch Reibung oder Kühlung entstandenen elektrischen Entladung. Von den Veränderungen der optischen Eigenschaften bei der Temperatur der flüssigen Luft ist der Farbenwechsel bei verschiedenen Körpern bemerkenswerth. Organische Körper, wie CS_2, CCl_4, CH_3OH, C_5H_{12}, bilden Krystalle beim Abkühlen mit flüssiger Luft, während C_2H_5OH, $C_5H_{11}OH$, Terpentin, Aethylnitrat, Chinolin und Picolin glasige Massen bilden. Um flüssige Luft vor Verdunstung zu schützen, bedient sich Verfasser zweier Vacuumröhren, von denen die eine in die gröſsere eingesetzt werden kann. Bezüglich der Einzelheiten dieser Aufbewahrungsvorrichtung sei auf die Originalabhandlung verwiesen, da ohne Abbildung sich dieselbe schwierig beschreiben läſst. Eine

besondere Vorrichtung benutzt Verfasser, um die latente und specifische Wärme der verflüssigten Gase zu bestimmen. Die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs bei seinem Siedepunkte ergab sich zu 80 Einheiten und die mittlere specifische Wärme zwischen — 198° und — 182° zu 0,39. Mittelst eines besonderen Apparates, auf dessen nähere Beschreibung wegen Mangel an einer Zeichnung verzichtet werden mufs, hat Verfasser an verschiedenen Metallen bei niederer Temperatur die Bruchfestigkeit bestimmt. Bei Stahl, Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Gold und Silber, in Drahtform (0,098 Zoll Durchmesser) angewandt, nahm die Zugfestigkeit von + 15° bis — 182° zu. Als dickere Stücke von Metall in analoger Weise auf ihre Zugfestigkeit geprüft wurden, ergab sich bei — 182° für Zinn, Blei, Quecksilber, Schnellloth und Wood'sches Metall eine Zunahme, während bei Zink, Wismuth, Antimon eine Abnahme der Zugfestigkeit sich feststellen liefs. Auch die Elasticität hat Verfasser bei genannten Metallen bei — 182° bestimmt. Läfst man z. B. eine auf — 182° abgekühlte Bleikugel auf eine Unterlage fallen, so ist der Durchmesser der Abflachung ein Drittel so grofs, als wenn man dieselbe Kugel bei gewöhnlicher Temperatur aus derselben Höhe fallen läfst. Schliefslich hat Verfasser noch die Veränderung der magnetischen Eigenschaften bei + 15° und — 182° an permanenten Magneten festgestellt. In einzelnen Fällen tritt keine Veränderung beim Abkühlen ein, in anderen Fällen eine Zu- oder Abnahme von 12 bis 24 Proc. in der magnetischen Stärke. Wird Abkühlen und Erhitzen mehrmals wiederholt, so zeigt der Magnet einen Gleichgewichtszustand, in welchem durch Kühlen die magnetische Kraft vermehrt wird um 30 bis 50 Proc. und das Erhitzen keinen Verlust des ursprünglichen magnetischen Momentes erzeugt. *Tr.*

Liveing und Dewar. Ueber das Absorptionsspectrum der flüssigen Luft[1]. — Jansen hat gezeigt, dafs die Intensität der diffusen Absorptionsstreifen des Sauerstoffs mit dem Quadrat der Dichte des Sauerstoffs zunimmt. Auf Anregung von Cornu haben Verfasser nun die Frage geprüft, ob die diffusen Absorptionsstreifen von flüssigem Sauerstoff sich ebenso entwickeln, wenn die Dichte des Sauerstoffs durch Temperaturerniedrigung unter dem atmosphärischen Druck erzeugt wird, wie wenn das Gas bei höheren Temperaturen comprimirt wird. Verfasser verglichen zu diesem Zwecke die Absorptionsstreifen von Licht, welches eine 1,9 cm dicke Schicht von flüssiger Luft passirt hatte, mit denen, die

[1]) Compt. rend. 121, 162—164.

eine 0,4 cm dicke Schicht flüssigen Sauerstoffs passirten und beobachteten hierbei, dafs die Intensität der Absorptionsstreifen viel entwickelter ist bei 0,4 cm flüssigem Sauerstoff als bei einer fünfmal so dicken Schicht von flüssiger Luft. Ferner verglichen Verfasser die Absorption einer Mischung gleicher Volumina flüssiger Luft und flüssigen Sauerstoffs mit flüssigem Sauerstoff. Bei einer Schicht von 2,4 cm Mischung war die Absorption viel gröfser, als diejenige bei einer solchen von 0,4 cm flüssigem Sauerstoff. Die Dichte des Sauerstoffs in dieser Mischung war dreimal gröfser, als diejenige des reinen flüssigen Sauerstoffs; es hätte demnach nach Jansen die Absorption neunmal gröfser sein müssen, was sich auch bestätigt fand. Schliefslich haben Verfasser festgestellt, dafs zwischen den Absorptionen der festen und flüssigen Luft wenig Unterschied zu beobachten ist. *Tr.*

Frank Clowes. Die Respirirbarkeit von Luft, in der eine Kerze bis zum Erlöschen gebrannt hat[1]). — Die Flamme einer gewöhnlichen Kerze erlischt in einem Gasgemisch, das im Durchschnitt ca. 16,5 Proc. O und 83,5 Proc. der anderen Gase enthält. Eine Flamme von Leuchtgas erforderte zum Auslöschen eine sauerstoffärmere Mischung (11,3 Proc. O). Im Durchschnitt ergab die von Menschen ausgeathmete Luft folgende Zusammensetzung: 15,9 Proc. O, 80,4 Proc. N und 3,7 Proc. CO_2. Nach Ansicht gewisser Physiologen soll eine Luft mit nur 10 Proc. O noch athembar sein. Haldane ist der Ansicht, dafs eine Atmosphäre von obiger Zusammensetzung nicht blofs respirirbar ist, sondern von einer gesunden Person ohne Unbehagen eingeathmet werden kann. Man müfste daher eine Atmosphäre, in der eine Kerzen- oder Oelflamme erlischt, zunächst noch nicht als nicht athembar ansehen. Eine Atmosphäre, in der eine Leuchtgasflamme erlischt, scheint daher einen besseren Anhalt zu geben, als Kerzen- und Oelflamme, ob eine Luft noch athembar ist oder nicht. *Tr.*

Francis Wyatt. Die Fixation des atmosphärischen Stickstoffs und die Herstellung von Cyaniden und Ammoniak[2]). — Verfasser giebt zunächst eine Zusammenstellung der verschiedenen technischen Versuche zur Herstellung von Cyaniden und Ammoniak mit Hülfe des atmosphärischen Stickstoffs, indem er hierbei besonders das Patent von Thomas B. Fogarty berücksichtigt. Derselbe erzeugt Cyanid und Ammoniak mit Hülfe von Kohlenwasserstoffen. Er vergast Kohle in überhitzten Retorten und

---

[1]) Chem. News 72, 177. — [2]) Eng. and Min. J. 1895, S. 60, 123; Ref : Chemikerzeit. 19, Rep. 282.

leitet die so gewonnenen Producte (CO, H, N) durch eine besondere Retorte, in welche gleichzeitig ein bestimmtes Quantum von Kohlenwasserstoffen, die durch Verbrennen von Oel erhalten sind, eingepreſst wird. Durch die Decke der Retorte rieselt fein vertheilter, glühender Kalk und kommt mit den gemischten Gasen in Berührung. Die Kohlenwasserstoffe werden in Acetylen und schlieſslich in freien Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt und bei Anwesenheit von Stickstoff und Kalk bildet sich Calciumcyanid. Ebenso erhält man auch Ammoniak und brennbare Gase. Die günstigste Temperatur zur Bildung des Cyanides ist 1220 bis 1280° C. Die Temperatur auf dieser Höhe zu erhalten, bereitet Schwierigkeiten, indem zu Anfang des Processes die Temperatur jedesmal auf 944 bis 1000° C. sinkt, in Folge der Bildung von Acetylen, d. h. des Aufspaltens der Kohlenwasserstoffe. Es steigt dann die Temperatur, und in dem Gase ist dann Acetylen nicht mehr nachweisbar. Gelingt es, die Temperatur auf 1220 bis 1280° C. zu erhalten, so enthält das Gas groſse Mengen Acetylen und es tritt reichliche Cyanidbildung ein. *Tr.*

F. Parmentier. Ueber eine Gruppe von Mineralwässern, die Ammoniak enthalten. Bituminöse Wässer[1]). — Verfasser hat gefunden, daſs alle die Wässer mit bituminösem Geschmack aus der Gegend von Clermont eine gewisse Menge von Ammoniak enthalten. Diese Wässer sind reich an Kohlensäure, enthalten auſser einer gewissen Menge Bitumen keine anderen organischen Bestandtheile. Von einem solchen Wasser, das aus der Quelle Grassion stammt, führt Verfasser eine Analyse an. Die bituminösen Stoffe sind nur am Geruch und Geschmack zu erkennen, die Menge des Ammoniaks betrug 0,006 g. Bei der Quelle „des Médecins“ war der Ammoniakgehalt 0,001 g, bei derjenigen von la Vallière 0,0002 und bei der Quelle „Puits artésien“ 0,004. Der Gehalt des Ammoniaks in diesen Wässern scheint proportional ihrem Bitumengehalt. Das Wasser von Puy de la Poix enthielt 0,0454 g Ammoniak im Liter. Auch in den Infiltrationswässern aus den bituminösen Lagern von Pont du Château, sowie in verschiedenen anderen bituminösen Wässern, die bei den in der Umgegend von Clermont und Riom ausgeführten Bohrungen erhalten wurden, lieſs sich Ammoniak nachweisen. Aus den quantitativen Bestimmungen scheint hervorzugehen, daſs die Wässer flüchtige, von Ammoniak sich unterscheidende Basen enthalten. Letzterer Punkt soll noch ergründet werden. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. 121, 644—645.

Lothar Sternberg. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasseschlempe [1]. — Die Schlempe (oder Abfalllauge der Melasseentzuckerung) wird mit porösen Körpern, wie Koks, Knochenkohle oder dergleichen, innig gemischt und diese Mischung, bevor sie behufs Glühens im Wasserdampfstrome in den Destillationsapparat eingebracht wird, einem Trockenprocefs unterworfen. Auf diese Weise wird die Schlempe (Lauge) in eine völlig eingetrocknete, körnige und poröse Masse verwandelt, die in allen Stadien des Erhitzens ihre körnige Structur beibehält, wie solche zur möglichst vollkommenen Einwirkung des Wasserdampfes nothwendig ist. Der calcinirte Glührückstand wird als Aufsaugungsmittel mit verwendet und auf diese Weise an werthvollen Salzen angereichert. *Op.*

W. R. Hodgkinson und N. E. Bellairs. Oxydirende Wirkung von Ammoniaklösung auf Metalle [2]. — Aufser Kupfer sind alle diejenigen Metalle, die lösliche Doppelsalze mit Ammonsalzen geben, wie Zink, Nickel, Kobalt, befähigt, sich bei Luftanwesenheit in wässerigem Ammoniak zu lösen. Blei löst sich langsam, und Eisen, Magnesium und Aluminium scheinen sich gar nicht zu lösen. Bei Kupfer ist, nachdem das Metall zehn Minuten bei Luftzutritt mit Ammoniak in Berührung war, die Bildung von Nitrit nachweisbar. Bei allen anderen Metallen, Kobalt ausgenommen, konnten jedoch, selbst nach längerem Stehen mit Ammoniak, weder Nitrit noch Nitrat nachgewiesen werden. Palladium verhält sich gleichfalls negativ, hingegen giebt Kobalt beim längeren Stehen mit Ammoniak Nitrit, dessen Menge mit der Zeit zunimmt. *Tr.*

W. R. E. Hodgkinson und N. E. Bellairs. Notiz über einige Reactionen von Ammoniumsalzen [3]. — Verfasser prüften das Verhalten gewisser Metalle gegen geschmolzenes Ammoniumnitrat bezw. Ammoniumsulfat. Kupfer wirkt unmittelbar auf die geschmolzenen Salze ein unter Entwickelung von Ammoniak und wenig Wasserstoff. Hält man die Temperatur unter 160°, so enthält der Rückstand ein Gemisch von Kupfersulfat oder -nitrat mit überschüssigem Ammonsalz, es entweicht Wasser und bei Anwendung von Ammoniumsulfat sublimirt eine kleine Menge Sulfit. Nickel und Kobalt reagiren analog, doch wird hier mehr sublimirtes Sulfit erhalten und ist die Menge des Wasserstoffs sehr gering. Quecksilber wirkt nicht so prompt. Silber und Palladium geben lebhafte Reactionen. Bei Silber ist die Menge

[1]) D. R.-P. Nr. 78442. — [2]) Chem. News 71, 73. — [3]) Daselbst, S. 280.

des Ammoniaks nahezu äquivalent dem gelösten Silber. Palladium ist ungefähr ebenso activ wie Silber, nur entsteht hier Palladammoniumsalz, während Silber Nitrat oder Sulfat bildet. Silber löst sich viel rascher in geschmolzenem Ammoniumsulfat, als in Schwefelsäure. *Tr.*

Watson Smith. Einige Reactionen von Ammoniumsalzen [1]). — Von E. Hodgkinson und N. E. Bellairs ist das Verhalten einiger Ammoniumsalze im geschmolzenen Zustande gegen Metalle untersucht worden. Diese Autoren sprechen nun davon, daſs sie beim Ammoniumnitrat und -sulfat diese Salze getrocknet und sorgfältig geschmolzen hätten. Verfasser weist nun darauf hin, daſs Ammoniumsulfat überhaupt nicht schmilzt. Es entweicht nämlich NH_3 und das sich bildende saure Ammoniumsulfat schmilzt. Ammoniumnitrat verhält sich anders, es schmilzt mit geringer Zersetzung bei 135°, während der Schmelzpunkt von saurem Ammoniumsulfat bei 146° liegt. Leitet man bei 430 bis 450° trockenes Ammoniakgas durch geschmolzenes saures Ammoniumsulfat, so wirkt es als reducirendes Agens gemäſs der Gleichung $3(NH_4 . HSO_4) + NH_3 = 2NH_3 + 3SO_2 + 6H_2O + 2N$. Daſs beim Erhitzen von Ammoniumnitrat Ammoniak und auch Salpetersäure abgespalten werden, hat schon Veley nachgewiesen. Daſs dann unter solchen Umständen die Salpetersäure das Metall angreift, hat nichts Auffälliges an sich, es ist aber nicht das Ammoniumnitrat selbst, welches die Metalle angreift, wie die oben genannten Autoren annehmen. *Tr.*

W. P. Bloxam. Die Sulfide und Polysulfide von Ammonium [2]). — Verfasser bespricht zunächst die Oxydationsveränderungen des Ammoniumhydrosulfides. Während eine frisch bereitete Lösung zuerst völlig farblos ist, erhält sie, sobald sie der Luft ausgesetzt ist, eine gelbe Farbe in Folge der Bildung von Polysulfiden, läſst man Luft fortgesetzt darauf einwirken, so verliert sich die gelbe Farbe und Schwefel schlägt sich nieder. Im ersten Stadium des Processes wird nur Polysulfid gebildet, im zweiten Stadium wirkt Sauerstoff ein und macht Schwefel frei: $(NH_4)_2S . S_x + O = 2NH_3 + H_2O + S . S_x$. Im dritten Stadium wirkt der Schwefel auf Ammoniak, wie folgt: $4NH_3 + 4H_2O + S_3 = (NH_4)_2SO_3 + 2NH_4SH + H_2O$. Es entsteht also Ammoniumsulfit und Hydrosulfid. Im vierten Stadium kann sich der Schwefel entweder mit Ammoniumsulfit zu Thiosulfat vereinigen, oder er reagirt auf das Hydrosulfid und bildet damit Polysulfid. Ammoniumsulfat entsteht nicht

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 629—631. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 277—309.

unter den Oxydationsproducten. Bei dem Arbeiten mit den Ammoniumsulfiden ist es sehr gefährlich, die Dämpfe einzuathmen, besonders gefährlich ist die flüchtige ölige Verbindung $(NH_4)_2S . 2NH_3$. Sättigt man starkes wässeriges Ammoniak (0,880) mit Schwefelwasserstoff, so entsteht nicht NH_4SH, sondern $(NH_4)_2S . 2NH_4HS$. Leitet man in Ammoniak (0,880) bei 0° Schwefelwasserstoff ein, so entstehen weifse Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_2S . 18NH_4SH$, während die Mutterlauge die Verbindung $(NH_4)_2S . 6 . NH_4SH$ enthält. Durch weitere Versuche hat nun Verfasser den Grad der Verdünnung bestimmt, der nöthig ist, um aus wässerigem Ammoniak mittelst Schwefelwasserstoff NH_4SH zu bilden. Hierbei zeigt sich, dafs man, um dies zu erreichen, das starke Ammoniak mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnen mufs. Festes NH_4SH kann man bereiten, wenn man gleiche Volumina der Gase auf einander oder Schwefelwasserstoff in geringem Ueberschufs auf Ammoniakgas einwirken läfst. Sättigt man absoluten Alkohol mit trockenem Ammoniakgas und leitet dann in die auf 0° abgekühlte Lösung Schwefelwasserstoff, so entstehen weifse Tafeln, die nicht der Formel NH_4SH entsprechen, sondern weniger Schwefel enthalten, als dieser entspricht. Versuche des Verfassers, Ammoniummonosulfid, $(NH_4)_2S$, in wässeriger Lösung darzustellen, führten nicht zum Ziele. Wenn Schwefelwasserstoff in eine Ammoniaklösung eingeleitet wird, so bildet sich erst $(NH_4)_2S$, dieses zerfällt dann in NH_4SH und NH_4OH, das NH_4SH vereinigt sich mit $(NH_4)_2S$ und liefert Verbindungen von der allgemeinen Formel $(NH_4)_2S\ x NH_4SH$. Bezüglich der Versuche zur Darstellung von krystallisirtem Monosulfid sei erwähnt, dafs, wenn man trockenes Ammoniakgas und trockenes Schwefelwasserstoffgas in einer Flasche bei —18° sich vereinigen läfst, man nicht allein Monosulfid erhält, selbst wenn Ammoniak in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden ist, sondern auch etwas Ammoniumhydrosulfid. Ammoniummonosulfid scheint bei sehr sorgfältigem Abmessen der Gasvolumina in Form von glimmerartigen Krystallen sich zu bilden, löst man solche Krystalle rasch in Eiswasser, so erhält man eine Lösung, die ziemlich nahe der Zusammensetzung $(NH_4)_2S$ kommt. Ist Ammoniak in grofsem Ueberschufs, so entsteht $(NH_4)_2S . 2NH_3$. Verfasser hat neue Versuche gemacht, um durch Einwirkung von Schwefel auf Ammoniummonosulfidlösung im geschlossenen Rohre zu Polysulfiden zu gelangen. Als diese Lösung mit den entsprechenden Mengen Schwefel erhitzt wurde, um zu Verbindungen $(NH_4)_2S_5$, $(NH_4)_2S_4$, $(NH_4)_2S_3$ und $(NH_2)_2S_2$ zu

gelangen, ergab sich, dafs die niederen Polysulfide nicht durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel in der erwähnten Lösung erhalten werden können. Läfst man Schwefel auf die Lösung einwirken, so wird Schwefelwasserstoff frei und zwei Polysulfide entstehen, nämlich Tetrammoniumheptasulfid, $(NH_4)_2S_7$, und Tetrammoniumenneasulfid, $(NH_4)_2S_9$. Mehr Schwefel wurde in keinem Falle aufgenommen, als in der letztgenannten Verbindung. Behandelt man eine Lösung von Tetrammoniumenneasulfid, $(NH_4)_2S_9$, abwechselnd mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, so erhält man ein gelbes krystallinisches Magma, das nach einer Modification des von Fritzsche zur Isolirung dieser Verbindung eingeschlagenen Weges in *Diammoniumpentasulfid*, $(NH_4)_2S_5$, und *Diammoniumtetrasulfid*, $(NH_4)_2S_4$, getrennt werden kann. *Diammoniumtrisulfid*, $(NH_4)_2S_3$, entsteht aus dem Pentasulfid durch Zersetzen mit Wasser. Die Darstellung von Diammoniumdisulfid durch Lösen von der berechneten Menge Schwefel in $(NH_4)_2S$ gelang nicht, es entstand $(NH_4)_2S_7 + 4H_2O$. *Diammoniumenneasulfid*, $(NH_4)_2S_9 3^1/_2 H_2O$, wurde in Krystallen von tiefrother Farbe gewonnen. *Diammoniumheptasulfid*, $3(NH_4)_2S_7 . 4H_2O$, bildet kleine, glänzende, rothe Krystalle. *Tr.*

Carl Raspe. Verfahren zur Reindarstellung von kohlensaurem Ammoniak [1]. — Die wässerigen ammoniumcarbonathaltigen Destillate von fossilem Bitumen oder Brennmaterialien oder Knochen werden verdampft und die Dämpfe mit porösen und erwärmten Metalloxyden, Hydroxyden oder Carbonaten (z. B. Eisenoxyd) in Berührung gebracht, um Schwefel und empyreumatische Bestandtheile zu entfernen, worauf die Dämpfe behufs Entfernung des Empyreumarestes noch durch erwärmte Holzkohle geleitet werden. In manchen Fällen ist es angezeigt, die Rohlösung von kohlensaurem Ammoniak vor obiger Behandlung zunächst einer Vorreinigung durch Schütteln mit Oel zu unterwerfen; dies wird der Lösung bereits einen grofsen Theil der empyreumatischen Verunreinigungen entziehen. *Op.*

H. v. Pechmann. Verfahren zur Darstellung von Hydrazin [2]. — Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium (2 Mol. Kaliumbisulfit auf 1 Mol. Cyankalium) entstehen die secundären oder primären Alkalisalze einer im freien Zustande nicht existenzfähigen zweibasischen Säure, welche durch Addition von 2 Mol. schwefliger Säure an Blausäure gebildet wird und wahrscheinlich die Zusammensetzung $CH_2(HSO_3) . NH(SO_3H)$ besitzt.

---

[1] D. R.-P. Nr. 83556. — [2] D. R.-P. Nr. 79885.

Von den genannten Salzen sind unter anderem die Kaliumsalze durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. — Durch Einführung einer Nitrosogruppe in das secundäre Kaliumsalz entsteht ein gelbes, prächtig krystallisirendes Salz von der vermuthlichen Zusammensetzung $CH_2(KSO_3).N(NO)(SO_3K)$, dessen Säure in freiem Zustande ebenfalls nicht existenzfähig ist. Durch Einwirkung reducirender Substanzen in alkalischer Lösung und nachheriges Kochen mit Säuren entstehen aus dem gelben Salz Salze des Hydrazins, welche auskrystallisiren. Die Spaltung des Reductionsproductes geschieht durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so lange Schwefeldioxyd entweicht. *Op.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber das freie Hydrazin[1]). — Die Isolirung der freien Base gelingt in zweierlei Weise: 1. Man zersetzt das Chlorhydrat in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat, $N_2H_4.HCl + NaOCH_3 = N_2H_4 + NaCl + HOCH_3$, oder 2. man erhitzt das Hydrat mit Baryumoxyd auf 100° und destillirt unter vermindertem Druck. Das freie Hydrazin ist eine bei 113,5° (761 mm) siedende Flüssigkeit (56° bei 71 mm). Beim Abkühlen auf Null wird es fest und schmilzt bei + 1,4°, sein specifisches Gewicht ist bei 23° = 1,003. Es ist sehr beständig, kann über 300° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Kräftig reagirt es mit Halogen; fester Schwefel wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefelwasserstoff reducirt. Sauerstoff oxydirt es unter Stickstoffbildung, man darf daher die freie Base der Luft nicht aussetzen. Die Base löst auch einige Salze auf. *Tr.*

C. A. Lobry de Bruyn. Bereitung von Hydrazinhydrat[2]). — Nach der Methode von Curtius und Schulz ist ein Apparat aus Silber zur Bereitung von Hydrazinhydrat nöthig, da die Dämpfe der siedenden Substanz Glas angreifen. Verfasser weist nun darauf hin, dafs man das Hydrat leicht darstellen könne, wenn man bei vermindertem Druck destillirt, ohne dafs das Glas angegriffen wird. Verfasser hat Hydrazinsulfat mittelst Calcium- oder Baryumbromid in das Bromid verwandelt, das Filtrat nach dem Einengen mit der theoretischen Menge sehr concentrirter Kalilauge, deren Gehalt man vorher ermittelt hat, nach und nach versetzt und schliefslich das Ganze mit dem gleichen Volumen gewöhnlichen Alkohols verdünnt. Nach dem Erkalten filtrirt man das Bromkalium ab, wäscht mit wenig Alkohol nach und destillirt das Filtrat zuerst bei gewöhnlichem Druck, dann bei vermindertem Druck, indem man, wenn sich Bromkalium absetzt, dieses nach

---

[1]) Ber. 28, 3085—3086. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 82—84.

dem Erkalten nochmals durch Filtration von der Flüssigkeit trennt. Es ist empfehlenswerth, einen Destillirkolben mit langem Halse zu verwenden, da die Dämpfe des Hydrates etwas den Kautschuk angreifen. Die bei vermindertem Druck gesammelten Fractionen werden nach dem Erwärmen auf 50° mit Baryumoxyd und nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt. Man filtrirt und fractionirt von Neuem bei vermindertem Druck und erhält so schliefslich ein nahezu reines Hydrat. Die Ausbeute ist allerdings gering, jedoch war der Hauptzweck des Verfassers, zu beweisen, dafs sich das Hydrazinhydrat auch ohne silbernen Apparat darstellen läfst. *Tr.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber Hydrazinhydrat[1]). — Ueber die Base macht Verfasser folgende Angaben. Dieselbe siedet bei 47° bei 26 mm. Beim Kochen einer 22,8 proc. Lösung des Hydrates wurde Stickstoff nicht entwickelt, auch waren Hydroxylamin und Ammoniak als Nebenproducte nicht entstanden. In kohlensäurefreier Luft oxydirt sich das Hydrat. Das Hydrat löst Aetzkali, Aetznatron und mehrere Salze, z. B. Brom-, Jod- und Cyankalium, Ammonsulfat, Baryumnitrat und krystallisirtes Magnesiumsulfat. Ammoniakgas, Chlornatrium, Kalium- und Bleinitrat sind weniger löslich. Sehr wenig löslich sind trockenes Kaliumcarbonat und krystallisirtes Natriumphosphat, während Kaliumsulfat und die Sulfate von Kobalt und Zink sich nicht merklich lösen. Beim langen Stehen der Base mit trockenem Sauerstoff tritt Oxydation ein. Schwefel reagirt sehr leicht mit dem Hydrat, selbst mit sehr verdünnten Lösungen, aus diesem Grunde wird denn auch der vulcanisirte Kautschuk angegriffen. Phosphor scheint, wenngleich auch langsam, das Hydrat anzugreifen. Natrium reagirt sofort mit dem Hydrat, aber weniger lebhaft als mit Wasser. *Tr.*

C. A. Lobry de Bruyn. Darstellung und einige Eigenschaften des Hydrazinhydrates[2]). — Verfasser weist darauf hin, dafs man Hydrazinhydrat mit Umgehung eines speciellen silbernen Apparates bequem darstellen kann, falls man bei vermindertem Druck fractionirt destillirt. Bei 50° wird das Glas nicht angegriffen. Gröfsere Mengen einer aus Sulfat und Kali erhaltenen Lösung werden zunächst aus einem verzinnt kupfernen Kessel gröfstentheils abdestillirt, man scheidet dann mit Alkohol das Kaliumsulfat ab, destillirt aus dem Filtrat bei gewöhnlichem Druck den Alkohol ab, dann noch so viel verdünnte Hydratlösung, bis die Temperatur auf 115° gestiegen ist, um endlich bei 100

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 85—88. — [2]) Ber. **28**, 3086—3087.

bis 150 mm das Hydrat zu fractioniren. Das Hydrat siedet bei 47° bei 26 mm. An der Luft wird es leicht oxydirt. Brom-Jod-Cyankalium, Ammonsulfat, Baryumnitrat, Magnesiumsulfat etc. löst es leicht auf. Auch mit Schwefel, Phosphor und Natrium reagirt das Hydrat leicht. *Tr.*

A. Peratoner und G. Oddo. Ueber die Zersetzung einiger Salze des Stickstoffwasserstoffs [1]). — Die Verfasser haben die Producte, welche bei der Zersetzung einiger Nitride entstanden, auf einen Gehalt an Argon geprüft. Das Ergebnifs war jedoch negativ, da bei allen Versuchen nur reiner Stickstoff erhalten wurde. Die Menge des nicht mit Sauerstoff combinirbaren Gasrückstandes betrug 0,05 bis 0,1 Proc. des angewendeten Gases, was die Verfasser aber auf die atmosphärische Luft, welche in dem zu den Versuchen als Abschlufs dienenden Wasser enthalten war, zurückführen. Im Gegensatz zu Nölting, Grandmougin und Michel [2]) constatirten die Verfasser, dafs sich bei der Verseifung des p-Nitrodiazobenzolimids mittelst alkoholischer Kalilauge sofort p-Nitroanilin und erst nach längerer Einwirkung der Lauge die Stickstoffwasserstoffsäure bildet. — *Elektrolyse des Natriumazimids.* Es wurden eine neutrale 3 proc. und 1 proc. sowie eine saure, 1 Proc. freie Stickstoffwasserstoffsäure enthaltende 2 proc. Lösung von Natriumazimid elektrolysirt, wobei sich anfangs das Verhältnifs von N zum H wie 3:1 verhielt, aber zum Schlufs auf 2:1 zurückging. Dieses Verschwinden des Stickstoffs hängt mit der Bildung von Salpetersäure zusammen, welche allein in der Flüssigkeit nachgewiesen werden konnte. — *Elektrolyse der freien Stickstoffwasserstoffsäure.* Die verwendete Säure wurde zweimal über Schwefelsäure destillirt. Eine 10 proc. Lösung zersetzt sich bei 58 Volt kaum, bei 104 Volt ist die Gasentwickelung zwar langsam, wird aber allmählich heftiger und nach einer Viertelstunde mufs die Stromspannung verringert werden, da sonst eine stürmische Reaction eintritt. Die aufgesammelte Gasmenge betrug am + Pol 3 Vol., am — Pol 1 Vol., doch ändert sich nach einiger Zeit das Verhältnifs, indem der Wasserstoff am — Pol ab- und der Stickstoff am + Pol zunimmt. Das Gas am + Pol bestand nur aus Stickstoff und $^1/_{60}$ Vol. Sauerstoff, der aus dem zum Aufsammeln des Gases dienenden Wasser herrührte. Zur Analyse wurde das Gas erst mit alkalischer Pyrogallollösung geschüttelt, hierauf mit überschüssigem Sauerstoff gemischt, sodann durch das Gemenge der elektrische Funken

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 13—21. — [2]) Ber. 25, 3329; JB. f. 1892, S. 577.

geschickt und wieder mit alkalischer Pyrogallollösung behandelt, wobei der gewöhnlich beobachtete kleine Rückstand blieb. Die nach einiger Zeit eintretende Aenderung im Volum der beiden Gase N und H ist durch eine secundäre Reaction veranlafst, welche in der Reduction der Stickstoffwasserstoffsäure zu Ammoniak besteht. — *Zersetzung des Silberazimids.* Nach diesen langsamen Zersetzungen der Nitride wurden auch die bei rascher Zersetzung sich bildenden Producte untersucht und zu diesem Zweck das Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure verwendet, das durch Vermischen der kalt gesättigten Lösungen von 1 Thl. Hydrazinsulfat und 2 Thln. Silbernitrat dargestellt wurde. Die Explosion wurde in einem dem Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsapparat ähnlichen, eisernen Gefäfs vorgenommen. Das gesammelte Gas wurde durch den elektrischen Funken allein nicht verändert. In Gegenwart von Sauerstoff entstand dagegen eine kleine Explosion und die constatirte Volumabnahme liefs auf 5 Proc. Wasserstoff schliefsen. Das übrige Gas war reiner Stickstoff. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs der bei der Zersetzung der Nitride auftretende Stickstoff völlig rein ist, und weder Argon noch eine andere allotropische Modification enthält. Andererseits zeigen sie, dafs die Stickstoffwasserstoffsäure bei der Elektrolyse secundär in alkalischer Flüssigkeit oxydirt, in saurer Flüssigkeit dagegen reducirt wird. Auf diese secundäre Reaction führen die Verfasser auch die von Hittorff beobachteten Unregelmäfsigkeiten bei der Elektrolyse des Ammoniumazimids zurück. Die Zersetzung des Silberazimids scheint insofern interessant, als wegen der grofsen Aehnlichkeit der Cyanide und Nitride die Bildung des freien Radicals $N_3 . N_3$ hätte erwartet werden können. *Kb.*

Edward Divers. Das saure Sulfat des Hydroxylamins [1]). — Verfasser hat dieses saure Sulfat erhalten, indem er festes Hydroxylaminchlorhydrat mit der zur Bildung des sauren Salzes berechneten Menge Schwefelsäure behandelte, das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erhitzte, bis alle Salzsäure ausgetrieben war und so lange den viscösen Rückstand in einer trockenen, kalten Atmosphäre stehen liefs, bis Krystallisation eintrat. Das so gewonnene Salz bildet Krystalle, die der Formel $(NH_3O)H_2SO_4$ entsprechend zusammengesetzt sind. *Tr.*

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Einwirkung von Stickoxydul auf Metalle und Metalloxyde [2]). — Der Körper wird

[1]) Chem. Soc. J. 67, 226—227. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 870—873; Compt. rend. 120, 618—620.

in einem Strome des Gases bei einer bekannten Temperatur, immer unter 500°, erhitzt. In keinem Falle wurden nitrose Dämpfe unter den gasförmigen Producten beobachtet. Auch Stickoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reduction des Stickoxyduls lieferte nur Stickstoff. Cadmium oxydirt sich hierbei nach und nach beim Erhitzen auf 300°, Blei langsam bei derselben Temperatur, Eisen verbrennt schon unter 170° und bildet Eisenoxyd, Fe_2O_3, Kobalt verbrennt unvollkommen gegen 230° und liefert CoO, Nickel oxydirt sich unter Entflammung bei 300° und giebt grünes Oxydul, Kupfer wird erst über 250° langsam in rothes Kupferoxydul verwandelt. Palladiumhydrür reagirt gegen 250° wenig und giebt Wasser und Ammoniak, Palladium selbst bleibt unverändert. MnO oxydirt sich unter Entflammung gegen 350° und liefert Mn_3O_4. Wolframbioxyd giebt gegen 450° blaues Pentoxyd. Mo_2O_3 verwandelt sich langsam unter 500° in violettes MoO_2. Zinnoxydul verbrennt gegen 400° zu Zinnoxyd. Kupferoxydul wird bei 350° nicht verändert von Stickoxydul, ebenso nicht Vanadoxyd unter 500°. Das gelbe Oxyd der Uransäure giebt bei der Reduction mit Wasserstoff UrO_2, welches durch N_2O bei 450° nicht verändert wird. Mit Natriumsuperoxyd giebt Stickoxydul Stickstoff und Natriumnitrit gegen 300°. Baryumsuperoxyd wird erst zwischen 500 und 600° in analoger Weise umgesetzt. Bleisuperoxyd zerfällt bei analoger Behandlung in Bleioxyd und Sauerstoff. *Tr.*

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Ueber die Reduction des Stickoxyduls durch Metalle bei Gegenwart von Wasser [1]). — Als Stickoxydul in einem über Quecksilber abgesperrten Ballon, der mit Wasser und Eisenspänen beschickt war, stehen blieb, trat Reduction des N_2O ein unter Freiwerden von Wasserstoff. Das anfangs aus 95 Vol. N_2O und 5 Vol. N bestehende Gas zeigte beim längeren Stehen folgende Zusammensetzung: nach 25 Tagen 12,1 N_2O; 83,4 N und 4,5 H; nach 40 Tagen 2,8 N_2O; 88,2 N und 9 H; nach 66 Tagen 83 N und 17 H. Bei Anwendung von Eisenfeile verlief die Reduction weniger schnell. Verfasser haben schliefslich die Einwirkung gewisser Metalle auf eine wässerige Lösung von Stickoxydul geprüft (1 Liter Wasser löst bei 15° ca. 750 ccm N_2O). Magnesium, in Pulverform verwendet, bewirkt eine rasche Reduction des N_2O zu N unter gleichzeitiger starker Wasserstoffentwickelung. Zinkspäne wirken anfangs rasch, nach einiger Zeit langsamer; Stickstoff und Wasserstoff sowie eine Spur

[1]) Compt. rend. 120, 1212—1215; Bull. soc. chim. [3] 13, 794—798.

Ammoniak treten hierbei auf. Cadmiumblech wirkt langsam, führt N_2O in Stickstoff über, liefert keinen Wasserstoff, sondern nur eine Spur NH_3. Eisenfeile bewirkt eine langsame Reduction des N_2O zu N; Wasserstoff scheint nur in Spuren zu entstehen, während die Flüssigkeit ammoniakalisch reagirt. *Tr.*

Masumi Chikachigé. Ewart Johnstone's Verfahren zur Darstellung von Stickoxyd[1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs die Angabe von Johnstone, die auch schon in Graham Otto's anorganische Chemie Aufnahme gefunden, Kobaltnitrat gebe beim Erhitzen mit Rhodankalium Stickoxyd, sich als falsch erweist. Alle Versuche, welche Verfasser mit wechselnden Mengen der genannten Reagentien ausführte, ergaben ein negatives Resultat. Wahrscheinlich hat Johnstone's Lösung von salpetersaurem Kobalt freie Salpetersäure enthalten, denn bekanntlich erhält man beim Kochen von Rhodankalium mit verdünnter Salpetersäure Stickoxyd und andere Gase. *Tr.*

H. A. Auden und G. J. Fowler. Die Einwirkung von Stickoxyd auf gewisse Salze[2]). — Verfasser liefsen Stickoxyd auf verschiedene Körper, von denen eine abgewogene Menge mit Hülfe eines Thermostaten auf bestimmte Temperaturen gebracht wurde, reagiren. Bleisuperoxyd wird schon bei 15° angegriffen und liefert basisches Bleinitrat und Blei. Das Maximum der Reaction erreicht man bei 130°. Mangansuperoxyd verhält sich ähnlich, doch ist die Reaction langsamer und am raschesten bei 216°. Silberoxyd giebt ein äquivalentes Gemisch von Silbernitrit und Silber bei gewöhnlicher Temperatur, bei höherer Temperatur entsteht Nitrat und Silber. Silberpermanganat reagirt am raschesten bei 80° und liefert Silber, Silberoxyd, Nitrat und Mangansuperoxyd. Kaliumpermanganat ist viel beständiger als das Silbersalz, reagirt rasch bei 190° und giebt Kaliumnitrat und Mangansuperoxyd. Kaliumchlorat wird bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, Chlor wird frei, sowie N_2O_4, während Nitrat neben einer Spur Perchlorat entsteht. Baryumchlorat verhielt sich ähnlich. Silberchlorat giebt Chlor und Chlorsilber. Kaliumjodat macht bei 80° Jod frei (die Reaction verläuft rasch bei 110°) und Nitrat bleibt zurück. Silberjodat ist beständiger als Kaliumjodat, bei 110° entsteht Jodsilber. Kaliumperchlorat wird bei 200° noch nicht angegriffen, erst bei 300°, und giebt Nitrat. Baryumperjodat giebt bei 388° viel Jod ab und Baryumjodid bleibt zurück. Am beständigsten sind die Chromate. Bleichromat blieb bei 400°

[1]) Chem. News 71, 16—17. — [2]) Daselbst 72, 163.

unverändert, Silberchromat wird über 300° angegriffen und giebt Silber, Silbernitrat und Cr_2O_3. Ferner constatirten Verfasser, dafs eine Beimischung eines zersetzbaren Oxydes (PbO_2 oder MnO_2) zu den Salzen die Einwirkung von NO begünstigt. *Tr.*

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Ueber die Reduction des Stickoxydes durch feuchtes Eisen oder Zink [1]). — Stickoxyd soll durch feuchtes Eisen oder Zink langsam zu Stickoxydul unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak reducirt werden. Verfasser haben diese allgemein angenommene Reaction näher geprüft und sind hierbei zu folgendem Ergebnifs gelangt. Leitet man in einen mit Zinkspänen und Wasser gefüllten Ballon reines Stickoxydgas ein, so beobachtet man nach längerem Stehen eine Volumenverminderung. Nach elf Tagen betrug das Volumen nur noch 38 Proc. des ursprünglichen Volumens. Sobald das Minimum erreicht war, enthielt das Gas nur 0,3 NO, der Rest bestand aus 28 Vol. N_2O, 70 Vol. N und 2 Vol. H; nach 14 Tagen betrug der NO-Rest nur noch $^{15}/_{100}$, der andere Gasrest bestand aus 4 Vol. N_2O, 91,5 Vol. N und 4,5 Vol. H, nach 19 Tagen schliefslich sind NO und N_2O nicht mehr vorhanden, der Gasrest enthält 62 Vol. N und 38 Vol. H, das Wasser giebt mit Nefsler's Reagens eine Ammoniakreaction. Als Verfasser Stickoxyd über Quecksilber bei Anwesenheit von feuchtem Eisen stehen liefsen, war dasselbe erst nach 74 Tagen verschwunden und das restirende Gas bestand aus 61 Vol. N_2O, 36 Vol. N und 3 Vol. H. Der Wasserstoff rührt von einer Einwirkung des Eisens auf Wasser und der Contactwirkung des Quecksilbers her. Versuche, bei denen die Einwirkung des Eisens auf eine Lösung von Stickoxyd in Ferrosulfat erfolgte, gaben N_2O, N und H, anfangs nur die beiden ersten Gase und keinen Wasserstoff, dann nimmt die Menge des N_2O ab, diejenige des N zu und H tritt auf, dessen Menge sich sehr vermehrt, während schliefslich N_2O nicht mehr wahrgenommen wird. Anfangs verläuft diese Reaction im Sinne der Gleichung: $6NO + 3Fe = N_2 + 2N_2O + Fe_3O_4$. Läfst man Zink auf in Ferrosulfat gelöstes NO reagiren, so ist die Reaction lebhafter als beim Eisen. Es treten auch hier N_2O, N und H als Reductionsproducte auf. *Tr.*

Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva. Ueber das gegenseitige Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds und der salpetrigen Säure in sehr verdünnten Lösungen [2]). — Die Resultate der dies-

[1]) Compt. rend. 120, 1158—1161; Bull. soc. chim. [3] 13, 790—794. — [2]) Ber. 28, 2031—2032.

bezüglichen Versuche sind folgende: 1. Wasserstoffsuperoxyd in $^1/_{1000000}$ Verdünnung wird durch die von demselben oxydirbare salpetrige Säure selbst in 45 bis 50 Stunden weder in saurer, noch in neutraler Lösung gänzlich aufgebraucht. Je mehr salpetrige Säure vorhanden, um so schneller wird das Wasserstoffsuperoxyd reducirt. Wenn in saurer Lösung das 15 fache, in neutraler das 20 fache der oxydirbaren salpetrigen Säure vorhanden war, gab das Wasserstoffsuperoxyd nach Durchschütteln keine verläſsliche Reaction mehr. 2. Wenn auf salpetrige Säure von $^1/_{1000000}$ Verdünnung in saurer Lösung die zur Oxydation nöthige Menge Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, so ist nach 50 bis 60 Stunden die Reaction der salpetrigen Säure sehr schwach, in neutraler Lösung hingegen sehr stark. Zur Oxydation der salpetrigen Säure in saurer Lösung von $^1/_{1000000}$ Verdünnung bedarf es während der Zeit des tüchtigen Durchschüttelns des 800 fachen, in neutraler aber des 1200 fachen jener Menge Wasserstoffsuperoxyds, die nach der Berechnung zur Oxydation nöthig wäre. 3. Directes Sonnenlicht beschleunigt die gegenseitige Einwirkung der beiden Agentien. Auf Grund dieser Untersuchungen erscheint die gleichzeitige Existenz von Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure in der Luft möglich. *Tr.*

M. Goldschmidt. Darstellung von Nitriten[1]. — Nitrate werden mit Formiaten, am besten in Gegenwart einer freien Base erhitzt bezw. geschmolzen; die Einwirkung vollzieht sich schon bei niederer Temperatur: $NaNO_3 + NaCOOH + NaOH = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O$. Die Trennung des Nitrits von der Soda läſst sich durch Kaustificiren der Lösung oder durch Aussoggen der Soda beim Eindampfen herbeiführen. *Op.*

M. Goldschmidt. Darstellung von Nitriten [Zusatzpatent][2]. — Da Formiate sich durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die betreffende Base gewinnen lassen, so kann die im Hauptpatent beschriebene Darstellung von Nitrit aus Nitrat und einem Formiat in der Weise abgeändert werden, daſs man Kohlenoxydgas auf ein inniges Gemenge von Nitrat und einer freien Base bei allmählich steigender Temperatur einwirken läſst; zunächst entsteht ameisensaures Salz, welches dann bei Zunahme der Temperatur auf das Nitrat unter Bildung von Nitrit einwirkt: $NaNO_3 + 2\,NaOH + CO = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O$. *Op.*

A. Hantzsch und William Semple. Ueber die sogenannte Oxysulfazotinsäure oder Stickoxyddisulfonsäure[3]. — Das von

[1]) D. R.-P. Nr. 83546. — [2]) D. R.-P. Nr. 83909. — [3]) Ber. 28, 2744—2751.

Frémy zuerst beschriebene und von Claus untersuchte Kaliumsalz der Oxysulfazotinsäure, welches durch Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums entsteht, bildet einen orangegelben Körper, dessen wässerige Lösung tief violettblau erscheint. Von Raschig ist dem Salze nachstehende Constitutionsformel zugesprochen worden:

$$(SO_3K)_2{=}N\langle{}^{O}_{O}\rangle N{=}(SO_3K)_2.$$

Verfasser glauben nun, dafs in dem oxysulfazotinsauren Salze stickoxyddisulfonsaures Salz vorliegt und dafs es, wie das Stickperoxyd selbst, in zwei Modificationen von verschiedenem Molekulargewicht,

$$N{<}^{(SO_3K)_2}_{O} \quad \text{und} \quad N_2{<}^{(SO_3K)_4}_{O_2},$$

besteht. Danach würde die dunkelviolette Lösung das monomolekulare Salz enthalten, also dem Molekül NO_2 entsprechen, während das feste orangegelbe Salz als Doppelmolekül dem festen Peroxyd (N_2O_4) entspräche. Diese Auffassung wurde durch nachfolgende Beobachtung gestützt. Wenn bei der Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums mittelst Bleisuperoxyd bei 40° behufs Darstellung des stickoxyddisulfonsauren Kaliums die Menge des Superoxyds nicht genügend oder die Zeit des Digerirens nicht ausreichend war, so treten neben den oben erwähnten orangegelben Krystallen blaue Krystalle auf, die als Mischkrystalle von $HO.N(SO_3K)_2$ und $ON(SO_3K)_2$ zu betrachten sind. Die Farbe dieser Krystalle variirt von Ultramarin bis Himmelblau. Diese Krystalle betrachten Verfasser als feste Lösung von stickoxyddisulfonsaurem Kalium in hydroxylamindisulfonsaurem Kalium. Sie sind im Gegensatze zu dem gelben Salze ziemlich beständig und enthalten nach der Analyse höchstens bis 4 Proc. an stickoxyddisulfonsaurem Kalium. Das aus dem oxysulfazotinsauren Kalium durch Zersetzung mit Wasser entstehende trisulfooxyazosaure Kalium ist entgegen der Raschig'schen Formel nach einer kryoskopischen Bestimmung als monomolekular [$O{=}N(SO_3K)_3$] zu betrachten. *Tr.*

Edward Divers und Tamemasa Haga. Die Constitution der Nitrososulfate [1]). — Einige Chemiker bezeichnen diese Salze als Nitroxysulfite, während Pelouze sie Nitrosulfate nannte. Watt ändert den letzteren Namen in Nitrososulfate um. Während nun Verfasser Nitrososulfate entsprechend der Formel $M(N_2O_2)SO_2.OM$

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1098—1104.

zusammengesetzt sich denken, sehen Raschig, W. Traube, Hantzsch und Duden die Nitrososulfate als Sulfonate an. Wie Verfasser sich schon früher ausgesprochen haben, halten sie die Nitrososulfate nicht für Sulfonate, sondern für wahre Sulfate. Diese Ansicht wird durch Folgendes bestätigt. Schon allein in Lösung zersetzt sich das Kaliumsalz langsam in normales Sulfat und Stickoxydul, ist wenig Alkohol zugegen, so zerfällt es theilweise in Kaliumäthylsulfat, Kaliumhydroxyd und Stickoxydul gemäfs der Gleichung: $(KON_2)KSO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5KSO_4 + KOH + N_2O$. Kaliumhydroxyd und Stickoxydul müfste Kaliumhyponitrit geben. Kaliumhyponitrit liefs sich allerdings als Zersetzungsproduct nicht nachweisen, doch ist dies bei der leichten Zersetzlichkeit des Salzes nichts Auffallendes. Die grofse Temperaturerhöhung, die bei der trockenen Zersetzung der Nitrososulfate eintritt, indem dieses in Sulfat und Stickoxydul zerfällt, mufs mehr der Hitze zugeschrieben werden, die beim Zersetzen des Stickoxydes entsteht, als der Oxydation des Sulfits. *Tr.*

Edward Divers und Tamemasa Haga. Natriumnitrososulfat[1]). — Pelouze hat gefunden, dafs das Natriumnitrososulfat löslicher sei als das Kalium- oder Ammoniumsalz und dasselbe deshalb nicht isolirt. Kalium- und Ammoniumsalz krystallisiren aus, wenn eine Lösung concentrirt wird, die aus dem entsprechenden Sulfit bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali durch Einwirkung von Stickoxyd erhalten ist. Das Natriumsalz jedoch kann man bei analoger Behandlung nur durch Eindampfen erhalten. Verfasser haben es nun bereitet, indem sie eine sehr concentrirte Lösung von Natriumsulfit, der $^1/_{40}$ ihres Gewichtes Aetznatron zugefügt war, fünf Tage lang bei mittlerer Temperatur einer Stickoxydatmosphäre aussetzten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit in einem Vacuum-Desiccator auf ein kleines Volumen gebracht. Es setzten sich opake weifse Krusten und kleine harte Krystalle ab. Das Nitrososulfat läfst sich nicht abwägen, da es selbst zwischen Uhrgläsern rasch an Gewicht verliert. Als es offen eine Minute an der Luft lag, zersetzte es sich unter starker Stickoxydentwickelung und starker Hitze. Der Zersetzungsrückstand bestand aus Sulfat und Sulfit. Durch Analyse des Zersetzungsrückstandes unter Berücksichtigung des Gewichtes des Salzes vor dem Einlegen in den Exsiccator gelangen Verfasser für das Salz zu der Formel $Na_2N_2SO_5$. Das Natriumnitrososulfat ist wie das entsprechende Kaliumsalz wasserfrei, in Anwesenheit

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1095—1097.

von Alkali kann es in Lösung ohne grofse Veränderung mäfsig erhitzt werden; kocht man jedoch, so tritt Zersetzung ein. *Tr.*

E. Divers und T. Haga. Ueber Kaliumnitrososulfat [stickoxydschwefligsaures Kali][1]. — Verfasser wenden sich gegen die von Hantzsch gemachte Annahme von der Existenz zweier verschiedener Kaliumnitroxysulfite. Nach Hantzsch sei das eine das Nitrosulfat von Pelouze (das Nitrosulfat von Henry Watts und obigen Verfassern), das andere das von ihm und Raschig entdeckte. Zunächst verweisen Verfasser darauf, dafs Hantzsch im Irrthum sei, wenn er glaubt, dafs Pelouze in seiner Abhandlung von einer Fällbarkeit der Nitrososulfate durch Baryumsalze spräche. Verfasser widerlegen ferner die von Seiten von Hantzsch gemachten Angaben, wonach die beiden vermeintlichen Salze ein verschiedenes Verhalten zeigen sollen hinsichtlich ihrer Beständigkeit beim Umkrystallisiren oder beim Erhitzen. Verfasser glauben daher auf Grund ihrer diesbezüglichen Untersuchung die Identität der beiden von Hantzsch als verschieden bezeichneten Salze annehmen zu müssen. Hiernach äufsern sich Verfasser über das andere Salz, welches Raschig und Hantzsch mit dem Pelouzeschen Kaliumnitrososulfat für identisch halten. Dasselbe soll zwei charakteristische Reactionen geben. Es soll ein in Wasser unlösliches Baryumsalz geben und Dikaliumoximidosulfonat liefern, wenn seine Lösung in schwacher Kalilauge zur Krystallisation gebracht wird. Nach den Versuchen der Verfasser konnte Oximidosulfonat aus reinem Kaliumnitrososulfat nicht erhalten werden. Verfasser meinen ferner, dafs, so lange der Weg, den Raschig zur Darstellung seines isomeren Salzes eingeschlagen hat, nicht genau beschrieben ist, die Existenz desselben unbewiesen bleibt, denn sein Präparat könne einfach ein Gemisch des Pelouze'schen Salzes mit einem anderen Salze, z. B. Kaliumdihydroxylaminsulfonat, sein. Zum Schlufs betonen Verfasser noch, dafs sie, entgegen den Ansichten von Pelouze und Hantzsch, das Kaliumnitrososulfat Lackmus gegenüber als alkalisch reagirend gefunden hätten und äufsern sich noch über die Constitution dieses Salzes. *Tr.*

A. Hantzsch. Bemerkungen über stickoxydschweflige Säure [Azoxy-Oxysulfonsäure][2]. — Verfasser verwahrt sich gegen die ihm von Seiten von Divers und Haga untergeschobene Ansicht bezüglich der Existenz zweier verschiedener Kaliumnitroxysulfite.

---

[1] Ber. 28, 996—1004; Chem. Soc. J. 67, 452—459. — [2] Ber. 28, 2751—2754.

Von einem Gegensatze könne zwischen seinen über diesen Punkt geäufserten Ansichten und denen von Divers und Haga nicht die Rede sein, höchstens von einem solchen zwischen Raschig und genannten Forschern. Hingegen wendet sich Verfasser gegen die von Divers und Haga anerkannte Structurformel $SO_2(OK)$ $(O.N{=}N.OK)$, die er als unrichtig zurückweist. *Tr.*

C. M. Luxmoore. Vermeintliche Isomerie von Kaliumnitrososulfat[1]). — Raschig glaubt eine isomere Modification von dem von Pelouze untersuchten Kaliumnitrososulfat entdeckt zu haben. Auch Hantzsch ist dieser Ansicht. Divers und Haga konnten jedoch eine isomere Modification nicht erhalten. Verfasser hat nun die Frage nach den zwei isomeren Formen des Salzes zu entscheiden gesucht, indem er das Salz unter verschiedenen Bedingungen dargestellt und die Eigenschaften im Lichte der Beobachtungen von Hantzsch, der einen Unterschied zwischen dem von ihm bereiteten und dem von Pelouze beschriebenen Salze annimmt, untersucht hat. Auf Grund seiner diesbezüglichen Untersuchungen kommt Verfasser zu folgendem Ergebnifs: 1. Das Kaliumnitrososulfat zeigte immer dieselben Eigenschaften, unter welchen Bedingungen es auch entstanden war. 2. Die Angaben von Pelouze über die Eigenschaften dieses Salzes lassen sich völlig in Einklang bringen mit den Beobachtungen von Hantzsch und von Divers und Haga, mit Ausnahme der Angabe, dafs es bei 110° keinen Gewichtsverlust erleide. 3. Es liegt kein Grund vor, Raschig's Salz als eine isomere Modification anzusehen, noch weniger es als identisch mit dem Salz von Pelouze zu bezeichnen. Es ist fraglich, was Raschig für ein Salz unter den Händen gehabt hat. *Tr.*

P. E. Hallwell. Ueber Fabrikation der Salpetersäure[2]). — Verfasser macht auf die Vortheile der Salpetersäuredarstellung nach dem Systeme Valentiner aufmerksam. Der hierzu benutzte Apparat besteht aus einer gufseisernen Retorte für Ladungen von 800 kg Nitrat, einer aus säurebeständigem Thonmaterial gefertigten Condensationsvorrichtung und einer entsprechend grofsen Nafsluftpumpe zur Evacuirung des Ganzen. Die Retorte besitzt eine der Kugelform sich nähernde Gestalt, ist mit den nöthigen Stutzen zum Abdestilliren der Säure, zum Einfüllen des Nitrats, zum event. Einlafs von Luft, zur Einsetzung eines Thermometers und zum Einsaugen der Schwefelsäure, an der tiefsten Stelle mit einem Stutzen zum Ablassen des Bisulfates versehen. Der Stutzen

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1019—1024. — [2]) Chemikerzeit. 19, 118—119.

für das Thermometer ist unten geschlossen und taucht in die Mischung ein. Durch einen auf den Destillirstutzen aufgedichteten Glascylinder kann man das Innere der Retorte beobachten. Zur Condensation dient eine Kühlschlange von Thon, ein Verbindungsrohrstück mit Dreiwegehahn, zwei gröfsere, unten mit Abflufshähnen versehene Tourills (260 Liter), ein kleinerer Tourill (80 Liter), eine zweite kleinere Kühlschlange, ein grofser Tourill (260 Liter), unten mit Abflufshahn und fünf kleinen Tourills (80 Liter). Im zweiten kleinen Tourill hinter der zweiten Kühlschlange ist Wasser, in dem vierten Schwefelsäure enthalten behufs Absorption von schwer condensirbaren Gasen. Um den Apparat in Gang zu bringen, setzt man sofort beim Füllen der Retorte mit Salpeter die Luftpumpe in Betrieb und füllt die Schwefelsäure erst ein, wenn alle Communicationen mit der äufseren Luft geschlossen sind. Ist das Vacuum auf ca. 500 mm Quecksilbersäule gekommen, so feuert man an, das Thermometer steigt hinauf und zeigt während der Hauptphase der Destillation 80°. Man steigert dann die Evacuirung, bis die Quecksilberhöhe von 650 bis 670 mm erreicht ist, erhitzt dann auf 120 bis 130° und steigert die Temperatur, wenn nichts mehr übergeht, auf 170 bis 175°, um das Bisulfat zum Ablassen zu verflüssigen. Im Anschlufs an die Beschreibung des Apparates sowie die Ausführung des Verfahrens schildert Verfasser die Vorzüge, die das Verfahren von Valentiner gegenüber den anderen bekannten Verfahren besitzt. *Tr.*

Oscar Guttmann. Ueber Fabrikation der Salpetersäure [1]). — Bezugnehmend auf den Artikel „Ueber Fabrikation der Salpetersäure“ von P. E. Hallwell bemerkt Verfasser, dafs bei dem Guttmann-Rohrmann'schen Verfahren die Temperatur des Destillationsgemisches zu keiner Zeit über 130° steigt. Die Säure sei von *einer* Stärke, es werde nur höchst concentrirte Säure fabricirt, die durchschnittlich unter 1 Proc. N_2O_3 enthielte. Auch diese Säure sei, wie diejenige, welche nach dem Valentiner'schen Verfahren dargestellt ist, frei von Chlor, Sulfaten etc. 95 Proc. der theoretischen Ausbeute würden in der Batterie condensirt, während die im Lunge-Rohrmann'schen Thurme aufgefangene Säure bei der nächsten Operation verwendet wird. Verluste, durch Undichtigkeit der Apparattheile bedingt, überschreiten nie 1 bis 2 Proc. Auch werden bei diesem Verfahren Dämpfe von Nitrosylchlorid sowie niedrige Stickstoffoxyde durch eingeblasene Prefs-

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 171.

luft nach dem Thurme verjagt. Verfasser macht im Anschlufs hieran noch einige allgemeine Bemerkungen über die Gröfse der zu verwendenden Retorten, sowie über den Kohlenverbrauch. *Tr.*

Edward Hart. Einige Punkte bei der Destillation der Salpetersäure [1]). — Verfasser macht auf einige Punkte aufmerksam, die bei der Bereitung der Salpetersäure zu berücksichtigen sind. Als Quelle für das erzeugte Stickstoffperoxyd ist vielfach das zu lange Erhitzen der Dämpfe anzusehen. Vermeidet man dies durch rasche Destillation mit einem geeigneten Condensationsapparate, so erhält man ein an Dioxyd armes Destillat. Es ist nicht anzunehmen, dafs bei Destillation aus eisernen Retorten das Eisen die Färbung der Säure veranlasse. Bei Anwendung von schwachem Vitriol wird das Wasser stark durch den Kuchen zurückgehalten bis zum letzten Stadium der Operation und unterstützt stark die Zersetzung. Es entsteht eine gute Säure. Wendet man starken Vitriol an, so ist die Zersetzung unvollkommen und die Säure stark roth. Das Schäumen beginnt zuweilen, wenn $^7/_{11}$ der Säure überdestillirt sind. Vermeiden läfst es sich, wenn man eine genügend grofse Retorte wählt und sorgfältig und geschickt heizt. Ferner beobachtet man eine fast explosive Entwickelung der Säure, wenn ca. $^3/_{10}$ der Säure überdestillirt sind. Durch geeignetes Feuern und mit einer passend gesetzten Retorte läfst sich dies vermindern. *Tr.*

Edward Hart. Ueber Condensation. Speciell über die Condensation der Salpetersäure [2]). — Verfasser giebt die Beschreibung eines Condensationsapparates, den er in mehreren Formen, für verschiedene specielle Zwecke passend, construirt hat, unter Anderem zum Kühlen von Ammoniakgas und zur Condensation der Salpetersäure. Zum Condensiren von Salpetersäure ist der Apparat aus Glas oder Steingut gefertigt. Die Vortheile dieses Apparates, bezüglich dessen Construction auf die Originalabhandlung verwiesen sein möge, sind folgende. Er ist besonders wirksam bei sehr geringem Kostenaufwand, erfordert wenig Wasser, wenig Bodenraum, reducirt den Druck und verhindert so das Leckwerden und ist leicht und wohlfeil zu repariren. *Tr.*

Manning Prentice. Verfahren zur continuirlichen Darstellung von Salpetersäure [3]). — Das Nitrat wird mit der Schwefelsäure aufserhalb des Destillationsapparates unter Anwendung einer zur Abtreibung der flüchtigen Verunreinigungen (Chlor,

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 580—584. — [2]) Daselbst, S. 576—579. — [3]) D. R.-P. Nr. 79645.

Untersalpetersäure) genügenden Wärme zu einem feinen Schlamm gemischt und das Gemisch continuirlich an einem Ende eines von einem Heizmantel umgebenen und mit Dampfabzug versehenen Gefäſses eingeführt, an dessen anderem Ende die Abfalllauge continuirlich abgezogen wird. Hierbei können gleichzeitig verschiedene Fractionen von Salpetersäure dadurch erhalten werden, daſs das Gefäſs in je eine mit einem besonderen Dampfabzug versehene Abtheilung getheilt ist, deren Querwände mit Oeffnungen für den Durchtritt des Reactionsgemisches versehen sind, und deren Temperatur gegen das Austrittsende hin zunimmt. *Op.*

Hans Albert Frasch. Verfahren zur Darstellung concentrirter Salpetersäure [1]). — Die aus dem Salpetersäuredestillationsgefäſs entweichenden Dämpfe werden vor ihrer Condensation bei einer über dem Siedepunkt der Salpetersäure liegenden Temperatur, z. B. in einem Colonnenapparate, der Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Schwefelsäure u. s. w., ausgesetzt. Zwecks Aufrechterhaltung der nothwendigen hohen Temperatur werden dem Colonnenapparate zweckmäſsig noch heiſse Gase zugeleitet. *Op.*

Victor H. Veley. Ueber das Hydrat der Salpetersäure, $HNO_3 . 7 H_2O$, und Bemerkungen über Reactionen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen [2]). — Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Salpetersäure von 33 Proc. machen die Möglichkeit eines Hydrates $HNO_3 . 7 H_2O$ wahrscheinlich. Verfasser führt hierfür weitere Beweise, die er verschiedenen Quellen entnimmt, an. Nach Kohlrausch und O. Grotrian liegt z. B. der Maximalwerth der elektrischen Leitfähigkeit bei einer Concentration, die oberhalb 30 und unterhalb 37 Proc. liegt. Ferner hat Perkin beobachtet, daſs die Curve, welche von den Werthen für die specifische magnetische Rotation nach der procentischen Zusammensetzung gebildet wird, bis zu der Concentration von 33 Proc. aufwärts eine gerade Linie bleibt. Verfasser selbst hat nun beobachtet, daſs gewisse Metalle (Ag, Hg, Cu, Bi) sich nicht in verdünnter Salpetersäure lösen, vorausgesetzt, daſs sowohl Metall als auch Säure in Bewegung erhalten wird und daſs eine Substanz zugegen ist, welche die Bildung von salpetriger Säure verhindert. Abgesehen vom Silber ist dies nicht möglich, wenn die Säure eine stärkere Concentration zeigt als 33 Proc. Ferner haben frühere Versuche des Verfassers über die Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure gezeigt, daſs die Reaction

[1]) D. R.-P. Nr. 82573. — [2]) Ber. 28, 928—931.

zwischen Stickoxyd und Salpetersäure nur bei Säuren von geringerer Concentration als 30 bis 32 Proc. streng umkehrbar ist, oberhalb dieser Grenze findet eine tiefergehende Zersetzung statt. Diese Thatsachen sprechen also dafür, dafs bei einer Concentration, die dem Hydrat $HNO_3 . 7 H_2O$ entspricht, eine Veränderung in den Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit der Salpetersäure eintritt. Zum Schlufs macht Verfasser noch darauf aufmerksam, dafs in der organischen Chemie manche Reactionen zwischen Salpetersäure und Kohlenstoffverbindungen in Wirklichkeit durch die Anwesenheit von salpetriger Säure bedingt sind und führt als Bestätigung hierfür die Thatsache an, dafs Salpetersäure (1,4) und Aceton nur bei Anwesenheit von salpetriger Säure auf einander reagiren. *Tr.*

George O. Higley. Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure. 2. Die Reduction von Salpetersäure durch Kupfer und durch Blei[1]). — Diese Versuche zeigen, dafs unter den Reductionsproducten, die durch Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure verschiedener Concentration entstehen, Stickstoff nicht auftritt. Stickoxydul wurde nicht erhalten bei Säuren, deren specifisches Gewicht gröfser als 1,15 war. Der Betrag an N_2O vermehrt sich bei Säuren, deren specifisches Gewicht von 1,10 bis 1,15 zunimmt. Stickoxyd entsteht nicht bei Anwendung von Säure, deren specifisches Gewicht über 1,25 liegt. Stickstoffdioxyd und Trioxyd in wechselnden Mengen sind die einzigen Reductionsproducte bei einer Säure von 1,30 bis 1,40. Bei Säuren unter 1,25 nimmt die Menge des Trioxyds stetig ab, während das Volumen von NO zunimmt. Stickoxyd tritt als Zersetzungsproduct von Trioxyd und Dioxyd auf, wenn das specifische Gewicht der Salpetersäure 1,25 oder gröfser ist; ist das specifische Gewicht unter 1,25, so ist das Trioxyd nur die Quelle des NO. Blei reagirt viel rascher als Kupfer und erzeugt bei gleicher Säureconcentration mehr Stickoxydul und weniger höhere Stickoxyde. Bei Blei wurden nur Säuren von 1,05 bis 1,35 angewandt wegen der Unlöslichkeit des Bleinitrats in concentrirter Salpetersäure. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. *Tr.*

Oskar Guttmann. Die Industrie der Explosivstoffe. Mit 327 eingedruckten Abbildungen. Von Bolley's Handbuch der chemischen Technologie die erste Abtheilung der sechsten Gruppe des sechsten Bandes. 8°. XX und 704 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1895. Preis 30 Mk. — Die Bolley'sche Sammlung

[1]) Amer. Chem. J. 17, 18—26.

soll nach dem Plane der Herausgeber nur von solchen Mitarbeitern herausgegeben werden, die der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahestehen. Dieses Programm ist auch in dem vorliegenden Falle voll innegehalten worden. Der Verfasser ist auf dem Gebiete der Sprengmittelindustrie und der damit eng zusammenhängenden Fabrikation der Salpetersäure eine allgemein anerkannte Autorität. Dafs er mit der Sachkenntnifs in hervorragendem Mafse die Fähigkeit verbindet, den Gegenstand richtig und anregend darzustellen, beweist dieses Buch auf jeder Zeile. Die zahlreichen ausgezeichneten Illustrationen unterstützen den Vortrag sehr wirkungsvoll. Ueberall schöpft der Verfasser aus erster Hand; dies gilt nicht nur für die technisch wichtigen Gegenstände; es gilt auch für die historische Einleitung, die eine sorgfältige Quellenkritik giebt und den Mönch Berthold Schwarz, der schon als Fabelperson galt, wieder in sein altes Recht als Erfinder, zwar nicht des Schiefspulvers, so doch der Geschütze einsetzt. Besprochen werden Darstellung, Eigenschaften und Untersuchungsmethoden der Rohstoffe, die Darstellung und Eigenschaften des Schwarzpulvers und verwandter Explosivstoffe, die Schiefsbaumwolle, das Nitroglycerin, Knallquecksilber und andere Explosivstoffe, das Dynamit, die Sicherheitssprengstoffe, die rauchlosen Pulver, die Zündhütchen und Zündungen und die Untersuchungsmethoden der Explosivstoffe.
Bdl.

Athanasesco. Untersuchungen über basische Nitrate[1]). — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs der von ihm in einer früheren Mittheilung beschriebene Weg zur Darstellung basischer Nitrate auch schon vor ihm von anderen Gelehrten eingeschlagen worden ist. Verfasser hat jedoch nicht eine neue Bereitungsweise beschreiben wollen, sondern es ist ihm hierbei vielmehr um die Aufstellung der rationellen Formeln dieser Verbindungen zu thun. Erhitzt man eine concentrirte Bleinitratlösung (1 : 1) im geschlossenen Rohre vier bis fünf Stunden auf 310 bis 320°, so bilden sich kleine prismatische Nadeln eines *basischen Bleinitrats* von der Formel $NO_3.PbOH$, welches von Chevreul und anderen Autoren bereits beschrieben ist. Es sind nun von verschiedenen Forschern basische Bleisalze, durch Einwirkung von Ammoniak auf Bleinitrat erhalten, beschrieben worden. Berzelius und Löwe beschreiben eine Verbindung $(NO_3)_2Pb.2PbO + 15H_2O$,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13. 175—182.

Gerhardt und Calvert eine solche von der Formel $(NO_3)_2Pb$ $.3PbO + H_2O$, Calvert ferner $(NO_3)_2Pb.4PbO$ und Berzelius und Calvert $(NO_3)_2Pb.5PbO + H_2O$. Die drei erstgenannten Verbindungen, die durch unvollkommene Fällung von neutralem Bleinitrat mittelst Ammoniak entstehen sollen, sind nichts anderes als die oben beschriebene Verbindung $NO_3Pb.OH$. Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dafs, wie grofs auch die Menge des angewandten Ammoniaks ist, sich immer dieselbe obige Verbindung bildet. Als Verfasser die vierte Verbindung, welche 6 At. Blei enthält, nach den in den Lehrbüchern gegebenen Vorschriften darstellen wollte, erhielt er eine Verbindung, die der Formel $N_2O_5.4PbO + 2H_2O$ entsprach. *Tr.*

R. Burri und A. Stutzer. Ueber Nitrat zerstörende Bacterien und den durch dieselben bedingten Stickstoffverlust[1]). — Verfasser haben sich zur Aufgabe gemacht, den in den Pferdefäces regelmäfsig vorhandenen Organismus, der die Fähigkeit besitzt, den Salpeter zu zerstören, zu isoliren. Auch die Wirkung des im Getreidestroh enthaltenen Fermentes, das auf Nitrat nach Breal zersetzend wirken soll, haben Verfasser untersucht. Für Versuche, die sich mit der Isolirung von Nitrat zerstörenden Bacterien aus frischen Pferdefäces befafsten, bedienten sich Verfasser eines Gemisches von 100 g Leitungswasser, 5 g Fäces und 0,32 g $NaNO_3$. Ueberläfst man dieses Gemisch sich selbst, so tritt nach 24 bezw. 48 Stunden starke Schaumbildung auf, die auf eine Zersetzung des Salpeters zurückzuführen ist. Verfasser haben nun die in den Pferdefäces vorhandenen Nitrat zerstörenden Organismen isolirt in Form von zwei Bacterienarten, unter deren gleichzeitiger Einwirkung sich der Reductionsprocefs des Nitrats zu Stickstoff vollzieht. Die eine facultativ-anaërobe Art wurde als Bacterium coli commune identificirt. Dasselbe besitzt in Symbiose mit gewissen anderen Bacterien die Fähigkeit, gröfsere Mengen von Nitraten unter Abspaltung freien Stickstoffs vollständig zu zerstören. Die obligat aërobe Art, die neben dem eben genannten Bacterium in Pferdefäces vorkommt und die gleichfalls beträchtliche Mengen von Nitrat oder Nitrit unter Entbindung von elementarem Stickstoff zersetzen kann, bezeichnen Verfasser als Bacterium denitrificans I. Auch aus altem Stroh konnte ein Bacillus gezogen werden, der Nitrate und Nitrite unter Entbindung elementaren Stickstoffs vergährt, und für welchen Ver-

---

[1]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 1, II, 257—265, 350—364, 392—398, 422—432.

fasser vorläufig den Namen Bacillus denitrificans II annehmen. Verfasser glauben, dafs derselbe auch auf anderen Pflanzenabfällen verschiedener Art, wie auch im Erdboden, sich vorfinden und mittelst geeigneter Verfahren isoliren lassen wird. Die chemisch-physiologischen Versuche, welche mit den genannten Bacillen angestellt wurden, betreffen zunächst das Verhalten derselben in künstlicher Nährlösung. Als solche wurde nach dem Vorschlage von Giltay und Aberson eine Lösung verwendet, die im Liter 2 g Salpeter, 2 g $MgSO_4$, 2 g Dextrose, 5 g Citronensäure, 2 g Kaliumphosphat, 0,2 g Chlorcalcium und zwei Tropfen Eisenchlorid enthielt. Während nun Bac. den. II sich in dieser künstlichen Nährlösung entwickelt und den Salpeter gerade wie in der Nitratbouillon vergährt, vergähren die beiden symbiotischen Arten Bac. coli und Bac. den. I nicht nur keinen Salpeter, sondern entwickeln sich auch nicht hinreichend. Gährungsversuche mit steigenden Nitratmengen ergaben, dafs für Bac. coli und Bac. den. I die Grenze des Zusatzes von Salpeter, der innerhalb zehn Tagen vollständig vergohren sein soll, bei 5 bis 6 g pro Liter Bouillon schon erreicht ist. Ungefähr derselbe Grenzwerth ergab sich auch für den Bac. den. II. Während der Gährung entstehen so grofse Mengen freien Alkalis, dafs die gährungshemmende Wirkung, wie sie sich bei höheren Nitratmengen ergab, sich darauf zurückführen läfst. Diese Annahme bestätigen auch Versuche, bei denen die Salpetergährung bei Anwesenheit von kohlensaurem Alkali stattfand. Es wurde ferner der Einflufs von freier Phosphorsäure auf die Salpetergährung geprüft. Bei Bac. coli und Bac. den. I genügt schon eine Menge von 0,03 Proc. P_2O_5, um eine gährungshemmende Wirkung hervorzubringen, bei 0,06 Proc. unterbleibt die Gährung ganz, während Bac. den. II noch 0,14 Proc. P_2O_5 verträgt und erst bei 0,27 Proc. der Bacillus nicht mehr wächst. Stärker noch hemmend als P_2O_5 wirkt Schwefelsäure. Bei Bac. coli und Bac. den. I genügen 0,04 Proc. SO_3, um das Wachsthum zu unterdrücken, für Bac. den. II sind 0,06 Proc. SO_3 zu diesem Zwecke nöthig. Quantitative Gährversuche, die mit Bac. den. II. unternommen wurden, ergaben, dafs bei Wachsthum in der obigen künstlichen Nährlösung binnen zwei bis drei Tagen der fünfte Theil des vorhandenen Salpeterstickstoffs in organisch gebundenen Stickstoff übergeführt wird. Bei zwei Versuchen betrug die Menge des als elementarer Stickstoff aufgefangenen Gases 79,5 bezw. 82,7 Proc. von dem ursprünglich in Form von Nitratstickstoff zugesetzten Stickstoff. Die Ergebnisse über die Versuche mit anaërober Züchtung fassen Verfasser in folgende Sätze zu-

sammen: 1. Bei Abschlufs von O findet in nitrathaltigen Nährlösungen durch Bac. den. I und Bac. coli keine Entbindung von freiem N statt. Der Nitratstickstoff verschwindet vollständig und findet sich als Nitritstickstoff wieder. 2. Bei sehr beschränktem Luftzutritte kann sich Bac. den. I so weit entwickeln, dafs mit Bac. coli zusammen Salpetergährung unter N-Entwickelung eingeleitet wird. Einmal im Gange, nimmt dieselbe bald den normalen Verlauf. Bac. den. I scheint von einem Theile des disponibel gewordenen Salpetersauerstoffs zu zehren. 3. Bei reichlichem Luftzutritt vergährt Bac. den. I und Bac. coli den Salpeter in normaler Weise. 4. Bei vollständigem Luftabschlusse vergährt Bac. den. II den Salpeter in normaler Weise, bei reichlichem Luftzutritte wird die Gährwirkung desselben gehemmt oder gänzlich aufgehoben. *Tr.*

Paul Wagner. Die geringe Ausnutzung des Stallmiststickstoffs und ihre Ursachen[1]). — Verfasser hat durch Versuche festgestellt, dafs von je 100 Thln. in den Boden gebrachten Stallmiststickstoffs im Durchschnitt nur 19 Thle. in der Ernte zurückerhalten wurden, während von je 100 Thln. Salpeterstickstoff 64 Thle. zurückgewonnen werden konnten. Der gröfste Theil des Stallmiststickstoffs verwandelt sich theils in sehr schwer zersetzbaren Humus, theils geht derselbe durch Versickerung oder durch Verflüchtigung oder durch Zersetzung verloren. Eine Beidüngung von frischem Thierkoth (Pferde- oder Rinderkoth) wirkt in hohem Grade vermindernd sowohl auf die Ausnutzung des Bodenstickstoffs als auch auf die Ausnutzung des in Form von Grünsubstanz, Harn, Chilisalpeter oder Ammoniak in den Boden gebrachten Stickstoffs. Verfasser glaubt, dafs unter dem Einflusse der Kothdüngung ein Theil des Stickstoffs, sowohl des organischen, als auch des Salpeterstickstoffs, sich der Aufnahme durch die Pflanze entzieht. Frischer thierischer Koth wirkt zersetzend auf Nitrate und reducirt den Salpeterstickstoff zu freiem luftförmigem Stickstoff. Es sind die im Thierkoth enthaltenen Bacterien, die auf den Salpeterstickstoff zersetzend wirken; man sollte daher Mittel finden, diese Bacterien zu zerstören und die Ausnutzung des Stallmiststickstoffs erhöhen. *Tr.*

Schloesing. Ueber die Stickstoffverluste, die durch Infiltrationswässer bedingt sind[2]). — Verfasser will die Frage entscheiden, wie grofs der mittlere Verlust pro Hektar an Stickstoff

---

[1]) D. landw. Presse **22**, Nr. 11, 12 u. 14; Ref.: Chemikerzeit. **19**, Rep. 71. — [2]) Compt. rend. **120**, 526—530.

ist, der durch die Infiltrationswässer, die eine sehr grofse Fläche von Land durchziehen, entzogen wird. Es wurde zu diesem Zwecke die Salpetersäure in diesen unterirdischen Wässern in dem Augenblicke bestimmt, wo sie sich in die Flüsse ergiefsen. Verfasser meint nun, dafs in der kalten Jahreszeit, wo sich die Temperatur unter 0° hält, man sicher sein könnte, dafs die Flüsse kein Rieselwasser erhalten und nur von unterirdischen Wässern, die von der Infiltration des Regens in den Boden herrühren, Vermehrung erhalten. Auch dürfte der Verbrauch der Nitrate durch die Wasservegetation in dieser Zeit sehr vermindert sein. Zu diesem Zwecke wurde das Seinewasser an drei Punkten, das Marnewasser und Yonnewasser am Einflufs in die Seine, sowie das Wasser der Oise auf den Salpetersäuregehalt geprüft. Vom 14. bis 28. Februar zeigte das Seinewasser und das seiner drei hauptsächlichsten Zuflüsse sehr grofse Uebereinstimmung im Salpetersäuretiter, obgleich, wie die Messungen von G. Lemoine ergeben, die Wassermengen sehr stark schwankten. Als Mittel aller seiner Bestimmungen fand Verfasser 9,33 mg HNO_3 = 2,42 mg N im Liter im Infiltrationswasser, welches den Boden während eines Jahres durchzieht. Mit Rücksichtnahme auf die Menge des Regenwassers berechnet Verfasser schliefslich den Verlust an Stickstoff pro Hektar zu 4,2, 6,44 und 8,48 kg. Es sind also die Stickstoffverluste durch die Infiltrationswässer nicht so grofs, wie man annahm, und sie werden andererseits durch die Ammoniakaufnahme des Bodens aus der Luft ausgeglichen. *Tr.*

Argon.

Lord Rayleigh und William Ramsay. Argon, ein neuer Bestandtheil der Atmosphäre [1]. — In einer früheren Mittheilung (JB. f. 1894, S. 415) hatten Verfasser gezeigt, dafs der aus chemischen Verbindungen gewonnene Stickstoff $^1/_2$ Proc. leichter ist als der atmosphärische Stickstoff. Bereitet wurde ersterer aus Stickoxyd, Stickoxydul, Ammoniumnitrit und Harnstoff. Es ergab sich für das Litergewicht desselben 1,2511. Verfasser haben ferner Magnesiumnitrid, das sie durch Ueberleiten von Stickstoff über erhitztes Magnesium erhielten, mit Wasser zersetzt, das Ammoniak, das hierbei entsteht, in Chlorammon übergeführt und letzteres analysirt. Aus diesem Chlorammon, dessen Analyse den richtigen Chlorgehalt zeigte, wurde dann mittelst Natriumhypobromit Stick-

[1] Lond. R. Soc. Proc. 57, 265—286; Amer. Chem. J. 17, 225—251; Zeitschr. physik. Chem. 16, 344—368.

stoff dargestellt, dessen Litergewicht gleichfalls 1,2511 ergab, während das Litergewicht des atmosphärischen Stickstoffs 1,2572 beträgt. Hieraus schliefsen Verfasser, dafs das zur Rothgluth erhitzte Magnesium aus der Atmosphäre keine andere Substanz entzieht als Stickstoff, der mit Wasserstoff eine basische Verbindung bildet. Weitere Versuche zeigten, dafs diesem chemischen Stickstoff kein Wasserstoff beigemengt sein konnte und dafs auch keine theilweise Dissociation von Stickstoffmolekülen die geringe Dichte bewirkt haben konnte. Als 100 ccm Luft mit überschüssigem Sauerstoff bei Anwesenheit von verdünntem Alkali mit dem Inductionsfunken behandelt wurden und der überschüssige Sauerstoff schliefslich durch Absorption entfernt wurde, verblieb ein Rest von 0,76 ccm Gas. Als atmosphärische Luft längere Zeit heifses Magnesium passirte, zeigte der Gasrückstand die Dichte 19,09. Das Spectrum enthielt neben Stickstoffbändern andere Linien, die nicht mit solchen irgend eines bekannten Elementes identisch waren. Diffusionsversuche, die mit atmosphärischem Stickstoff ausgeführt wurden, lehrten, dafs dieser ein Gemisch und nicht ein einfacher Körper ist, indem der andere Bestandtheil langsamer diffundirt als der Stickstoff selbst. Dieser neue Bestandtheil, den Verfasser *Argon* nennen, ist, wie diesbezügliche Versuche zeigten, in dem chemisch bereiteten Stickstoff nicht enthalten. Um Argon in grofsem Mafsstabe zu bereiten, wurde atmosphärische Luft zunächst durch Ueberleiten über erhitztes Kupfer vom Sauerstoff und dann durch Leiten über zur Rothgluth erhitztes Magnesium vom Stickstoff befreit. Auch erhält man das Gas, wenn man zwischen den Platinpolen Funken von grofser Spannung in einem Gemisch von Stickstoff und Luft überschlagen läfst. Die Dichte des Argons nach der Sauerstoffmethode ergab sich für $O_2 = 16$ zu 19,7, nach der Magnesiummethode zu 19,90. Die Löslichkeit des Argons ist $2^1/_2$ mal so grofs wie die des Stickstoffs. Das Verhältnifs der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen ergab sich zu 1,61 bezw. 1,65. Alle Versuche, Argon in eine chemische Verbindung überzuführen, blieben erfolglos. In einem Anhang theilt Ramsay mit, dafs bei weiteren Bestimmungen die Dichte 19,90 ergab, das Verhältnifs der specifischen Wärmen zu 1,645 ermittelt wurde und dafs das Molekulargewicht des Argons sich auf 39,8 stellt. *Tr.*

Lord Rayleigh. Argon [1]). — Verfasser beschreibt sehr ausführlich die verschiedenen Wege, die er zur Isolirung des Argons

[1]) Chem. News 71, 299—302, 310—312.

eingeschlagen hat. Er spricht dann von dem inerten Charakter dieses Gases und den vergeblichen Versuchen, dasselbe mit anderen Elementen zu vereinigen. Alsdann wird der Thatsache Erwähnung gethan, daſs es Berthelot gelang, unter dem Einflusse der stillen, elektrischen Entladung das Argon, wenn es mit Benzoldampf in Berührung ist, zu absorbiren. Die Löslichkeit des Argons in Wasser ist ungefähr $2^1/_2$ mal so groſs wie diejenige des Stickstoffs. Alsdann wird das Spectrum erwähnt, das gleich ist, wenn das Argon nach verschiedenen Methoden bereitet wurde. Die Dichte des Gases ist, auf Wasserstoff bezogen, nach den Bestimmungen von Ramsay 19,9. Das Verhältniſs zwischen den specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen hat 1,65 ergeben. Verfasser äuſsert sich dann darüber, daſs das Argon thatsächlich ein neues Element sei und daſs es in der Atmosphäre enthalten ist. Auch wendet er sich gegen die Ansicht, daſs Argon condensirter Stickstoff (N_3) sei. Diese Annahme wird widerlegt durch die Bestimmung der Dichte, sowie das Verhältniſs der specifischen Wärmen. Obige Mittheilungen sind einem Vortrage entnommen. *Tr.*

A. Wróblewski. Argon, der neu entdeckte elementare Bestandtheil der Atmosphäre [1]). — Verfasser weist auf die Entdeckung des Argons hin, das in der Atmosphäre zu 1 Proc. etwa enthalten ist. Aus den Messungen der Schallgeschwindigkeit und der hieraus berechneten specifischen Wärme ergiebt sich nach Rayleigh und Ramsay, daſs seine Moleküle aus einzelnen Atomen bestehen. In Folge seiner Indifferenz erhielt es den Namen Argon. Sein Symbol ist A, seine Dichte 20, sein Atomgewicht 40. Es wird dann über die spectroskopischen Untersuchungen, die von Crookes ausgeführt sind, sowie über die von Olszewski gemachten Bestimmungen des Siedepunktes und Erstarrungspunktes des Argons berichtet. (Da die Einzelheiten in den entsprechenden Originalarbeiten zu finden sind, so mag die nochmalige Aufzählung derselben hier unterbleiben.) *Tr.*

Berthelot. Ueber Argon, einen neuen Bestandtheil der Atmosphäre, entdeckt von Rayleigh und Ramsay [2]). — Verfasser berichtet über die Entdeckung der beiden englischen Forscher. Veranlassung zu dieser Entdeckung gab ein Vergleich der Dichte des atmosphärischen Stickstoffs mit der Dichte des Stickstoffs, der auf chemischem Wege nach verschiedenen Verfahren dar-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 193—194. — [2]) Compt. rend. **120**, 235—239.

gestellt war. Während das Litergewicht des auf chemischem Wege erhaltenen Stickstoffs 1,2505 betrug, ergab sich dasselbe für den aus der Atmosphäre isolirten Stickstoff zu 1,2572. Dasselbe Litergewicht ergab sich auch, als dieser atmosphärische Stickstoff einer Reinigung unterzogen wurde. Die stille elektrische Entladung veränderte weder bei dem chemischen, noch dem atmosphärischen Stickstoff die diesbezüglichen Dichten. Als die englischen Forscher nach dem Verfahren von Cavendish durch ein Gemenge von atmosphärischem Stickstoff und Sauerstoff bei Anwesenheit von Kalilauge den elektrischen Funken anhaltend schlagen liefsen, behielten sie schliefslich einen nicht absorbirbaren Rückstand. Da sich Stickstoff auch mit den Erdalkalimetallen verbindet, so wählten sie zur Stickstoffentziehung das Magnesium und reinigten den Gasrückstand mittelst Sauerstoff und des elektrischen Funkens. Behandelt man chemisch bereiteten Stickstoff bei Anwesenheit von Sauerstoff mit dem elektrischen Funken, so bleibt ein nicht absorbirbarer Rest. Dieses Gas, das als nicht absorbirbarer Rest bei obiger Behandlung zurückbleibt, erhielt den Namen *Argon*. Das Verhältnifs seiner Dichte zu derjenigen des Sauerstoffs ist 20:16. Argon zeigt ein charakteristisches Spectrum, die Löslichkeit beträgt 40 ccm pro Liter bei 12 bis 14°. Sein kritischer Punkt ist —121° bei 50,6 Atm.; sein Siedepunkt —187° bei 740 mm. Das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen, bei constantem Druck und bei constantem Volumen beträgt 1,65 und 1,61. Alle Versuche der Verfasser, chemische Verbindungen des Argons darzustellen, waren fruchtlos. *Tr.*

Berthelot. Neue Untersuchungen von Ramsay über Argon und über Helium[1]). — Verfasser theilt den Inhalt eines Telegramms und eines Briefes von Ramsay mit, in welchen Letzterer anzeigt, dafs er unter den aus dem Cleveït durch Säuren freigemachten Gasen Argon und Helium spectroskopisch nachgewiesen habe. Hillebrand, der das aus dem Cleveït entwickelte Gas untersuchte, hielt es für Stickstoff. Da Ramsay an dieser Angabe zweifelte, so hat er das Gas von Neuem geprüft. Hierbei ergab sich, dafs, wenn man durch ein Gemisch des Gases mit Sauerstoff bei Anwesenheit von Aetzlauge den elektrischen Funken schlagen läfst, ein Gasrückstand verbleibt, der das Spectrum des Argons zeigt und aufserdem noch ein anderes Spectrum, dessen gelbe, sehr glänzende Linie nicht mit der Natriumlinie *D* zusammenfällt, sich dieser jedoch sehr nähert. Die von Crookes

[1]) Compt. rend. 120, 660—662.

gemessene Wellenlänge beträgt 587,49. Im Rothen, Grünen und Violetten sind noch andere, weniger charakteristische Linien bemerkbar, die sowohl für Argon als auch für Helium sprechen. *Tr.*

Guntz. Ueber einen einfachen Versuch, um die Anwesenheit von Argon in dem atmosphärischen Stickstoff zu zeigen [1]). — Verfasser benutzt mittelst Elektrolyse gewonnenes Lithium zur Absorption des Stickstoffs anstatt des Magnesiums, da ersteres sich rascher und bei niedrigerer Temperatur mit dem Stickstoff verbindet als letzteres. Er bringt das Lithium in einem Eisenschiffchen in ein atmosphärischen Stickstoff enthaltendes Glasrohr, das mit einem Manometer verbunden ist. Erhitzt man jetzt das Schiffchen gelinde, so verbindet sich das Lithium mit dem Stickstoff unter Glühen und es entsteht ein Vacuum. Durch wiederholtes Einlassen von Stickstoff und Erhitzen läfst sich die Menge des nicht absorbirbaren Gasrestes, des Argons, vermehren. Dafs dieser nicht absorbirbare Gasrest von Argon und nicht von einer unvollkommenen Absorption herrührt, beweist ein Controlversuch mit Stickstoff, der aus einer chemischen Verbindung dargestellt ist. In diesem Falle ändert sich der Druck am Manometer nicht, wenn man auch wiederholt das Rohr mit Stickstoff füllt und diesen dann zur Absorption bringt. *Tr.*

Claudius Limb. Ueber ein mögliches Verfahren zur Trennung des atmosphärischen Argons und Stickstoffs [2]). — Da Lithium, welches den Stickstoff absorbirt, recht selten ist und damit die Gewinnung des Argons etwas kostspielig wird, so macht Verfasser auf eine graue Substanz aufmerksam, die augenscheinlich reducirtes Baryum darstellt und den Stickstoff der Luft energisch absorbirt. Dieselbe erhielt Verfasser, wenn er Fluorbaryum oder Fluorbaryumfluornatrium bei mäfsiger Wärme mit Natrium behandelte. Man könnte leicht in einem eisernen Rohre diese Substanz darstellen und dann die von Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff befreite Luft darüberleiten. Falls Argon selbst diesem Absorptionsmittel widerstehen würde, dürfte diese Methode sich durch gröfsere Billigkeit empfehlen. Verfasser hat selbst, da er anderweitig zu sehr in Anspruch genommen ist, eigene Versuche nicht ausgeführt. *Tr.*

P. Phillips Bedson und Saville Shaw. Ueber das Vorkommen von Argon in Gasen, die im Steinsalz eingeschlossen sind [3]). — Die Steinsalzsoole, die aus dem Steinsalzlager von Tees

---

[1]) Compt. rend. **120**, 777—778. — [2]) Daselbst **121**, 887—888. — [3]) Chem. News **72**, 48.

in der Nähe von Middlesborough an die Oberfläche gepumpt wird, braust stark auf. Das hierbei freiwerdende Gas besteht aus 2,05 Proc. CH_4 und 97,95 Proc. N nach früherer Analyse. Verfasser haben nun eine neue Probe untersucht und den als Stickstoff betrachteten Hauptbestandtheil auf Argon geprüft, indem sie den Stickstoff bei Anwesenheit von Sauerstoff und Kalilauge mit Hülfe des elektrischen Funkens behandelten und zur Absorption brachten. Es wurden 1,24 Proc. Argon erhalten. Dieser Gehalt an Argon entspricht dem Gehalt an Argon im gewöhnlichen atmosphärischen Stickstoff. Verfasser schliefsen hieraus, dafs das Verhältnifs vom Argon zum Stickstoff heute noch dasselbe sei, wie in jenen Tagen, als die Gase im Steinsalz eingeschlossen wurden. *Tr.*

Bohuslav Brauner. Darstellung von Argon in grofsem Mafsstabe[1]. — Mallet (Dingl. pol. J. **199**, 112) hat eine industrielle Methode zur Bereitung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft beschrieben. Dieselbe besteht darin, dafs man mittelst eines geeigneten Apparates Luft unter grofsem Druck in Wasser pumpt, die absorbirten Gase werden dann ausgetrieben und dieser Procefs achtmal wiederholt. Man erhält dann ein Gas, das 97,3 Thle. Sauerstoff und 2,7 Thle. „Stickstoff" enthält. Verfasser glaubt nun, dafs der letztere Bestandtheil nahezu reines Argon oder wenigstens eine hochprocentige Mischung von Argon und Stickstoff darstellt und dafs sich dieser Weg zur Bereitung von rohem Argon benutzen liefse, zumal zum Füllen von Geifslerschen Röhren. *Tr.*

Max Bamberger. Das Gas einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien[2]. — Von Ragsky stammt die Analyse eines Gases, das in der Nähe des Herkulesbades aus einer Quelle zu Perchtoldsdorf entweicht. Verfasser hat von Neuem das Gas analysirt und fand nur wenig abweichende Daten (O = 3,6 Proc., CO_2 = 1,8 Proc., N = 93,6 Proc., von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbirter Bestandtheil 1 Proc.). Die Natur des letzteren Bestandtheiles war bisher noch nicht zu ermitteln. Die Untersuchung, ob das Gas der Quelle reichliche Mengen von Argon enthält, ist noch nicht abgeschlossen. Ziemlich reiner Stickstoff scheint nach Ansicht des Verfassers in Quellengasen nicht so selten aufzutreten. *Tr.*

R. Nasini und F. Anderlini. Untersuchung auf Argon in terrestrischen Ausströmungen. I. Gas aus der Therme von Abano[3]. — Verfasser haben eine Reihe von Untersuchungen unternommen,

[1]) Chem. News 71, 116—117. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1421. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 508—509.

um festzustellen, ob in verschiedenen terrestrischen Gasausströmungen, besonders solchen, die reich an Stickstoff sind, Argon enthalten ist. Das Gas der Thermalquelle von Abano, das nach der Untersuchung der Verfasser 1,13 Proc. H_2S, 10,73 Proc. CO_2, 0,40 Proc. O, 12,00 Proc. Methan (und in kleinen Mengen andere organische Verbindungen, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe), sowie 75,74 Proc. Stickstoff enthält, entströmt in grofser Menge (2000 bis 3000 Liter pro Stunde) der Quelle und scheint vermuthlich Argon nicht zu enthalten. *Tr.*

George Mac Donald und Alex. M. Kellas. Ist Argon in vegetabilischen und animalischen Substanzen enthalten?[1]. — Auf Veranlassung von Ramsay haben Verfasser das Stickstoffgas, das nach der Methode von Dumas aus stickstoffhaltigen Vegetabilien und animalischen Geweben bereitet war, auf seinen Gehalt an Argon geprüft. Das in einem Nitrometer aufgesammelte Gas wurde getrocknet, von Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd oder Wasserstoff befreit und der Stickstoff dann mittelst Magnesium, das auf 600° erhitzt war, absorbirt. Schliefslich wurde der mit überschüssigem Sauerstoff gemischte Gasrest so lange mit dem Inductionsfunken behandelt, bis keine Verminderung mehr eintrat und der überschüssige Sauerstoff mittelst alkalischer Pyrogallollösung weggenommen. Sowohl bei Erbsen, als auch bei Mäusen war der nach der Dumas'schen Methode gewonnene vegetabilische bezw. animalische Stickstoff frei von Argon. *Tr.*

G. Johnstone Stoney. Argon, eine Vermuthung[2]. — Verfasser hält es nicht für unmöglich, dafs das Argon eine Verbindung sei von einem der sechs fehlenden Elemente, welche zwischen Wasserstoff und Lithium liegen, vielleicht eine ähnliche Verbindung wie ein Paraffin und höchst wahrscheinlich eine Wasserstoffverbindung von Infrakohlenstoff. Siliciumwasserstoff ist ein sehr activer Körper, während die Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die Paraffine, wie der Name schon andeutet, inert sind. Die Wasserstoffverbindungen von Infrakohlenstoff könnten daher, da sie noch inactiver sein müssen, als die Paraffine, schon so inert sein wie das Argon. Nimmt man an, dafs das Atomgewicht von Infrakohlenstoff ca. $2^1/_2$ bis 3 ist, so könnte das Argon analog einem der Paraffine C_7H_{16}, C_8H_{18}, C_9H_{20} zusammengesetzt sein. In einer Beziehung allerdings verhält sich das Argon sehr verschieden von einer organischen Kohlenstoffverbindung, indem es nämlich durch Hitze nicht zersetzt wird. *Tr.*

[1] Lond. R. Soc. Proc. 57, 490—492. — [2] Chem. News 71, 67—68.

Doroschewsky. Das Argon und der verdichtete Stickstoff[1]). — Die Stellung des Stickstoffs im periodischen System läfst die Möglichkeit einer Verdichtung seines Moleküls zu. Da sein Analogon, der Phosphor, bei der Verdichtung unwirksam wird, so läfst sich dasselbe auch für den Stickstoff schliefsen. Falls der verdichtete Stickstoff die Formel N_3 hätte, so sollte sein Molekulargewicht 42 und die Dichte 21 betragen, was den für das Argon gefundenen Zahlen sehr nahe kommt. Betrachtet man somit das Argon als eine mit Wärmeabgabe entstandene verdichtete Modification des Stickstoffs, so ist die Einwirkung hoher Temperaturen auf den Stickstoff ein Mittel für seine Bildung. Zur besseren Ausbeute muss nicht der Stickstoff, sondern das Argon entfernt werden. Die Passivität des Argons läfst sich aus der geringen Menge der freien Energie erklären. Da das Spectrum des Gases eine Function des Zustandes seiner Moleküle ist, so mufs das Argon auch ein individuelles Spectrum haben. Zum Schlufs läfst Verfasser eine Berechnung folgen, die eine dreiatomige Zusammensetzung des Argonmoleküls wahrscheinlich macht. *Tit.*

Bohuslav Brauner. Einige Bemerkungen über Argon[2]). — Dewar hat die Annahme gemacht, dafs Argon eine Art Stickstoffozon, d. h. ein Vielfaches von Stickstoff, entsprechend der Formel N_3, darstelle. Die Dichte eines solchen Gases würde 21 sein, während Rayleigh und Ramsay als höchsten Werth $d = 20{,}3$ fanden. Allerdings spricht die Beziehung der specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen gegen diese Annahme. Verfasser meint nun, dafs letzteres Argument nicht so entscheidend sei, als dafs man jeden Versuch in der Richtung aufgebe, ob das Gas nicht doch der Formel N_3 entspreche. Mendelejeff hat gezeigt, dafs Elemente mit grofsem Atomvolumen, wie z. B. Cäsium, sich leicht mit anderen verbinden, während Elemente, die sich nicht leicht vereinigen mit anderen, ein niedriges Atomvolumen besitzen (z. B. die Platinmetalle), d. h. die Atome liegen hier sehr dicht bei einander. Argon könnte nun ein ähnliches Verhalten zeigen, einen Complex von drei Stickstoffatomen bilden und dann liefse sich seine Inertheit erklären. Verfasser spricht dann von den verschiedenen Mikroorganismen, die grofse chemische Wirkungen hervorbringen können und meint, vielleicht gebe es auch einen Mikroorganismus, der auf Argon reagiren könne. Vielleicht könne auch nascirender Wasserstoff, wie er aus Ameisensäure in Berührung mit metallischem Palladium

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 257—261. — [2]) Chem. News 71, 79.

oder besser Rhodium frei gemacht wird, mit Argon reagiren. Zwischen O_2 und O_3 besteht im Siedepunkte eine Differenz von 76,7°, zwischen N_2 und N_3 nur eine solche von 7,4°, so dafs also keine Analogie in diesem speciellen Falle vorliegt. *Tr.*

Sedwick. Die Existenz eines Elementes ohne Werthigkeit vom Atomgewicht des Argons, vorausgesehen vor der Entdeckung des Argons durch Lord Rayleigh und Prof. Ramsay [1]). — Verfasser verweist auf sein Buch „Force as an Entity", in dem er die Werthigkeit der Atome sich dadurch erklärt, dafs er beschnittene Kugeln mit ebenen Flächen auf der Oberfläche annimmt. Bei einem einwerthigen Element zeigt dann die Kugel nur eine solche ebene Fläche, ein zweiwerthiges zeigt zwei Flächen u. s. w. Es könnten die Atome von Fluor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff aus einem Element ohne Werthigkeit und dem Atomgewicht 20 sich ableiten, indem man sich von der Kugel 1, 2, 3, 4 Segmente vom Gewicht 2 abgeschnitten denkt. So wäre $20 - 2 \times 1 = 18$ das Atomgewicht des einwerthigen Fluors, $20 - 2 \times 2 = 16$ (O), $20 - 2 \times 3 = 14$ (N), $20 - 2 \times 4 = 12$ (C). Für die Reihe Cl, S, P und Si würde dann ein Element vom Atomgewicht 40, d. h. das Argon als Ausgangselement betrachtet werden können. *Tr.*

Hermann Schild. Ueber Argon [2]). — Da Berthelot sowohl als auch Mendelejeff die Ansicht ausgesprochen haben, dafs Argon eine dreiatomige Modification des Stickstoffs sein könne, ähnlich wie Ozon eine solche des Sauerstoffs ist, so macht Verfasser auf eine frühere Abhandlung, die er in Gemeinschaft mit B. Kirsch über die allotropischen Modificationen der Elemente veröffentlicht hat, aufmerksam. Ist Argon dreiatomiger Stickstoff, so wäre es im Cleveït nur molekular angelagert und nicht chemisch gebunden, da chemisch gebundener Stickstoff nicht als Argon bisher in Freiheit gesetzt worden ist, sondern im Gegentheil chemisch gewonnener Stickstoff gegenüber dem atmosphärischen stets frei von Argon ist. *Tr.*

M. Dennstedt. Ueber das Argon und seine Stellung im periodischen System [3]). — Die Einreihung des Argons in das periodische System mit dem Gasvolumgewicht von etwa 20 hat Schwierigkeiten bereitet. Deshalb nimmt Mendelejeff an, dafs das Gasvolumgewicht des Argons 21 sei und dafs das Argon dreiatomiger Stickstoff sei. Gegen die letztere Annahme spricht

[1]) Chem. News 71, 139—140. — [2]) Chemikerzeit. 19, 854—855. — [3]) Daselbst, S. 2164.

allerdings die aufserordentliche Beständigkeit des Argons im Vergleiche zum Ozon. Es würde sich, wenn man analog dem Ozon sich die Constitution des Argons als dreiatomiger Stickstoff denkt, nachstehende Formel ergeben:

N
N—N

In dieser tritt die dritte Valenz als centrische Bindung auf und könnte man hierdurch die grofse Beständigkeit des Argons einigermafsen erklären, denn in gewissen organischen Verbindungen, in denen sich der Stickstoff in ähnlicher Bindung befindet, liegt eine wohl zu beachtende Analogie vor. Als Beispiel führt Verfasser die grofse Beständigkeit des Pyridins gegenüber dem Piperidin an:

CH_2 — CH
CH_2 CH_2 — CH CH
CH_2 CH_2 — CH CH
NH — N

Aehnliche Beziehungen bestehen zwischen Pyrazin und Piperazin. Schwierig ist beim Furankern, in dem Sauerstoff in ähnlicher Weise gebunden erscheint wie im Ozon, die grofse Beständigkeit zu erklären.

CH—CH
CH CH
O

Nimmt man jedoch centrische Bindungen und Sauerstoff vierwerthig an, so läfst sich ebenso wie bei Pyrrol unter Annahme von fünfwerthigem Stickstoff die grofse Beständigkeit erklären. Mit der Annahme der centrischen Bindung im Argonmolekül fällt aber auch der Einwand gegen die Annahme, dafs das Argonmolekül dreiatomiger Stickstoff sei. Da nach Nasini das Verhältnifs der specifischen Molekularwärme bei constantem Druck und constantem Volumen auch für mehratomige Moleküle zu einem ähnlichen Werthe wie für einatomige gefunden werden kann, mit der Annahme, dafs keine oder doch nur ganz geringe Bewegungen zwischen den einzelnen Atomen innerhalb des Moleküls stattfinden, so ist es verständlich, dafs diese inneren Bewegungen im Argon durch die centrische Bindung aufgehoben oder doch wenigstens erschwert werden. *Tr.*

R. Nasini. Bemerkungen über das Argon[1]. — Verfasser

[1] Gazz. chim. ital. 25, II, 37—46.

macht zu den Untersuchungen von Ramsay und Rayleigh über das Argon folgende Bemerkungen: 1. Welche Gewifsheit haben wir über das wahre Atomgewicht des Argons, und 2. wie verhält sich das Argon zum periodischen System? Verfasser bespricht die erste Frage vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie und der thermodynamischen Theorie. Er betont, dafs, wenn auch das Verhältnifs der specifischen Wärmen in Folge der Zahl 1,625 für die Einatomigkeit des Argons spreche, es andererseits doch nicht ausgeschlossen sei, dafs auch für mehratomige Gase ein ähnlicher Werth bestehen könne. Es braucht das Argon nicht unbedingt einatomig zu sein und würde dann nicht das Atomgewicht 40 haben. Verfasser bespricht dann in einem zweiten Theile der Abhandlung, welche Stellung das Argon in dem periodischen System einnehmen könne. *Tr.*

W. R. Quinan. Einige physikalische Ansichten über das neue Gas „Argon“, die ideale thermometrische Substanz für hohe Temperaturen [1]). — Verfasser bespricht die Eigenschaften des Argons vom Standpunkte der kinetischen Theorie, indem er hierbei die Einatomigkeit dieses Elementes berücksichtigt. Als thermometrische Substanz hat das Argon bei gewöhnlichen Temperaturen dieselben Eigenschaften wie Stickstoff oder Sauerstoff, es ist ein permanentes Gas mit einem niedrigen kritischen Punkt — 121° C. Argon hat keine innere Energie, der zersetzende Einflufs der Hitze fehlt, d. h. als einatomiges Element kann es nicht dissociirt werden und sein Verhalten als thermometrische Substanz durch die Temperaturreihe ist vollkommen normal. Keine andere Substanz hat so einfache Wärmebeziehungen in einem grofsen Temperaturintervall wie Argon. *Tr.*

K. Olszewski. Die Verflüssigung und das Festwerden des Argons [2]). — Mit einer von Ramsay gelieferten Argonprobe hat Verfasser Versuche angestellt über das Verhalten des Gases bei niederen Temperaturen und hohen Drucken. Als Kühlmittel wurde flüssiges Aethylen, das unter vermindertem Druck siedet, verwendet, sowie auch flüssiger Sauerstoff. Zur Messung der niederen Temperaturen dienten Wasserstoffthermometer. Bei Anwendung von flüssigem Aethylen condensirte sich das Argon bei — 128,6° und 38 Atm. Druck. Der kritische Druck wurde zu 50,6 Atm. bestimmt, als kritische Temperatur — 121° gefunden. Der Siedepunkt des Argons beträgt — 186,9° bei 740,5 mm Druck. Die

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 477—483. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 290—292; Amer. Chem. J. 17, 262—267; Zeitschr. physik. Chem. 16, 380—384.

Dichte des siedenden Argons ist annähernd 1,5. Bei — 191° erstarrt Argon zu einer krystallinischen, eisähnlichen Masse, deren Schmelzpunkt bei — 189,6° liegt. In einer Tabelle schliefslich giebt Verfasser eine Uebersicht der physikalischen Constanten, wobei das Argon mit den permanenten Gasen verglichen wird. *Tr.*

William Crookes. Ueber das Spectrum des Argons[1]. — Das von Lord Rayleigh und Ramsay bereitete Argon weist im Spectrum immer noch Stickstoffbänder auf. Dieselben verschwinden jedoch, wenn man den Inductionsfunken einige Zeit durch das Rohr schlagen läfst. Das beste Spectrum erhält man in Vacuumröhren bei 3 mm Druck. Die Farbe kann bei weiter vermindertem Druck von Roth nach Stahlblau sich ändern. Bei blauem Licht zählte Verfasser 119 Linien, bei rothem Licht 80 Linien, von diesen gehören 26 beiden Spectren an. Die Stickstofflinien des Spectrums verschwinden auch, wenn man das Argongas in ein evacuirtes Rohr füllt, in das Aluminiumelektroden eingeschmolzen sind. In der Luft läfst sich das Argon nur schwierig spectroskopisch nachweisen. Verfasser glaubt, dafs das Argongas kein einheitlicher Körper ist, sondern eine Mischung von wenigstens zwei Elementen, von denen das eine roth, das andere blau leuchtet. *Tr.*

W. N. Hartley. Ueber das Funkenspectrum des Argons, wie es im Funkenspectrum der Luft erscheint[2]. — Um das hellste und reinste Argonspectrum zu erhalten, müssen nach Crookes folgende Bedingungen innegehalten werden: 1. Druck bis 3 mm. 2. Elektroden von Aluminium oder Platin. 3. Ein condensirter Funken. Dieselben Bedingungen waren nahezu erfüllt, als Verfasser das Luftspectrum bei einem Druck von ca. 7,5 mm unter Anwendung von Elektroden aus Aluminium, Kupfer, Platin oder Palladium mit condensirten Funken photographirte. Es war daher zu erwarten, dafs das Spectrum der blauen und ultravioletten Strahlen des Argons unter den schwächeren Linien im Luftspectrum würde zu erkennen sein. In einer Tabelle sind die Linien in dem rothen und blauen Spectrum des Argons und die correspondirenden Linien im Luftspectrum zusammengestellt. Verfasser glaubt, dafs Argon eine Substanz, nicht zwei darstellt. Da das Spectrum nicht mit dem einer bekannten Substanz identisch ist, so kann es, wenn es überhaupt eine Verbindung und

---

[1] Lond. R. Soc. Proc. 57, 287—289; Amer. Chem. J. 17, 251—261; Zeitschr. physik. Chem. 16, 369—379. — [2] Lond. R. Soc. Proc. 57, 293—296.

nicht ein Element ist, nur eine Verbindung eines neuen Elementes sein. *Tr.*

H. F. Newall. Notiz über das Argonspectrum [1]). — Als ein mit stark verdünnter Luft gefülltes Rohr, das mittelst einer Hagen-Töpler'schen Quecksilberluftpumpe auf einen Druck von 0,14 mm gebracht war, durch eine Drahtspirale, die das Rohr umgiebt, mit sehr rasch wechselndem Strom behandelt wurde, sank nach 30 Minuten der Druck auf 0,085 mm und das Spectrum zeigte die Streifen des Stickstoffs stark, ebenso diejenigen von Quecksilber- und Cyangruppen, schwach nur Wasserstoff, nicht aber Sauerstoff und Argon. Nach abermaliger Entladung von 30 Minuten wurde bei 0,015 mm Druck eine weitere Photographie des Spectrums aufgenommen. Das Stickstoffspectrum ist geschwächt, nebenbei erscheinen aber Linien, die mit Linien einer bekannten Substanz nicht zu identificiren waren. Es hat Verfasser nunmehr die Wellenlängen dieser Linien mit denjenigen der Argonlinien nach Crookes verglichen und dieselben nachträglich als Argonlinien erkannt. *Tr.*

J. M. Eder und E. Valenta. Ueber das rothe Spectrum des Argons [2]). — Verfasser haben das von Lord Rayleigh erhaltene Gas, nachdem es mit gröfster Sorgfalt in Vacuumröhren (1 bis 3 mm Druck) gefüllt war, spectralanalytisch untersucht, indem sie sich hierbei der photographischen Methode und eines sehr lichtstarken Concavgitters von $^3/_4$ m Krümmungsradius bedienten. Das Spectrum zweiter Ordnung wurde gemessen und die Wellenlänge der Linien auf Rowland's Standards bezogen. Untersucht wurde das rothe und blaue Argonspectrum, die nach Crookes mit schwachen Funken ohne Leydener Flaschen resp. mit Flaschenfunken erhalten werden. Für die Wellenlänge der Linien im rothen Spectrum des Argons sind die Zahlen in einer sehr umfangreichen Tabelle (vergl. Originalabhandlung bezw. Chem. Centr. **66**, II, 1028) zusammengestellt und sind die besonders bezeichneten Linien der Tabelle auch im blauen Spectrum vorhanden. Besonders charakteristische Linien des rothen Argonspectrums sind folgende: λ = 4628,56, 4596,22, 4522,49, 4510,85, 4300,18, 4272,27, 4259,42, 4251,25, ferner die Gruppe 4200,76, 4198,42, 4182,07, 4164,36, 4158,63 sowie 4044,56, 3949,13, 3834,83. Vorläufig gilt das natürlich nur von dem von den Verfassern untersuchten Bezirke, weitere Messungen sollen demnächst in den Schriften der kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 346—348. — [2]) Monatsh. Chem. **16**, 893—895.

veröffentlicht werden. Das rothe Argonspectrum ist dann als gut aufgelöst zu betrachten, wenn die Doppellinie $\lambda . 4191{,}55$ und 4190,75 gut getrennt erscheint. Für den Fall, dafs das blaue und rothe Argonspectrum zwei Elementen angehören sollte, was keineswegs unmöglich ist, dürften obige Linien die charakteristischen Hauptlinien von einem derselben sein. Die Tabelle enthält die Linien für den Bezirk $\lambda = 5060$ bis $\lambda = 3319$ mit Berücksichtigung der Intensität der Linien. *Tr.*

H. Kayser. Das blaue Spectrum des Argons [1]). — In einer sehr ausführlichen Tabelle giebt Verfasser die Wellenlängen nebst Intensitäten für die Linien des blauen Argonspectrums von $\lambda = 340\,\mu\mu$ und $\lambda = 520\,\mu\mu$ an. Das untersuchte Gas war in bekannter Weise aus atmosphärischer Luft gewonnen. Bezüglich des rothen Spectrums erwähnt er noch, dafs die rothe Argonlinie $706{,}7\,\mu\mu$ nicht mit der rothen Heliumlinie $706{,}5\,\mu\mu$ zusammenfällt. *Tr.*

Berthelot. Bemerkungen über die Spectren des Argons und des Nordlichtes [2]). — Verfasser hält immerhin die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dafs die dem Nordlicht eigenen Lichtstrahlen von einer speciellen Form oder Verbindung des Argons oder noch unbekannter Elemente, die dasselbe begleiten können, herrühren. Bei Versuchen, bei denen Argon im Benzoldampf dem elektrischen Funken ausgesetzt war, zeigte das Probirrohr in seiner ganzen Länge bei gewöhnlichem Druck eine grofsartige gelbgrüne Fluorescenz, charakterisirt durch ein Spectrum von Linien und bemerkenswerthen Bändern, welches an dasjenige des Nordlichtes erinnerte. Verfasser beschreibt verschiedene Linien und Bänder, deren Lage er jedoch nicht genau festlegen konnte. Der Anblick dieser Bänder ist sehr ähnlich demjenigen der Gruppe von Linien, die sich links von E in der Abbildung, die Rayet in seiner Abhandlung über das Spectrum des Nordlichtes giebt, befinden. Vielleicht liefse sich das Räthsel des Nordlichtes auf fluorescirende Derivate des Argons oder seiner Begleiter zurückführen, deren Fluorescenz unter dem Einflufs elektrischer Entladungen, die sich in der Atmosphäre entwickeln, erfolgen könnte. *Tr.*

Berthelot. Beobachtungen über das Argon. Fluorescenzspectrum [3]). — Verfasser hat mit einer neuen Probe Argon, die er von Ramsay erhielt, seine Fluorescenzversuche mit Benzol-

---

[1]) Chem. News 72, 99—100. — [2]) Compt. rend. 120, 662—663. — [3]) Daselbst, S. 797—800; Zeitschr. anorg. Chem. 9, 4—5.

dampf unter Einwirkung der elektrischen Ausströmung ausgeführt. Beide vom Verfasser bisher auf diese Weise untersuchten Proben haben sich ein wenig verschieden verhalten und Verfasser glaubt, dafs die erste von ihm untersuchte Probe vielleicht noch Stickstoff enthalten habe. Verfasser beobachtete, dafs nach Verlauf einer Zeit, die zwischen einer viertel Stunde und vier bis fünf Stunden schwankte, die stille Entladung nach und nach leuchtend wird und das Rohr sich fast seiner ganzen Ausdehnung nach erhellt; zuerst im violetten Ton, mit einem röthlichen Feuerregen, dann nimmt die Fluorescenz einen mehr und mehr lebhaften Glanz an mit einem allmählichen Umschlag in eine grofsartig grüne Nuance, die am Tage sichtbar ist, glänzender aber im Dunkeln wirkt. Wird der Strom unterbrochen, so verlischt der Glanz und erscheint wieder, wenn der Strom nur kurze Zeit unterbrochen war. Nach Ablauf einer gewissen Anzahl Stunden, besonders wenn man die Stromintensität wachsen läfst, verschwindet die grüne Färbung, indem nur ein milchiger Glanz bestehen bleibt, der für das Spectroskop nicht analysirbar ist. Verfasser hat nun die verschiedenen Linien, die ein fluorescirendes Rohr im Spectrum zeigte, bestimmt. Eine gelbe Linie gab den Werth 0,579, während die Natriumlinie 0,5896 verlangt, eine grüne Linie ist bei 0,547 gelegen, zwei sehr schöne violette Linien geben die Werthe 0,438 und 0,436. Verfasser glaubt, dafs diese Linien von einer Kohlenwasserstoffverbindung des Argons nach Art des Acetylens oder der Blausäure im Zustande elektrischer Dissociation herrühren. *Tr.*

J. H. Gladstone. Specifische Brechung und das periodische System mit Bezug auf Argon und andere Elemente[1]). — Verfasser hat früher gezeigt, dafs das specifische Brechungsvermögen der Metalle umgekehrt proportional ihren Verbindungsgewichten ist und dafs die Brechungsvermögen der Elemente im Allgemeinen eine periodische Function ihre Atomgewichte darstellen. Nach Rayleigh ist für Argon das specifische Brechungsvermögen 0,158. Nimmt man für Argon das Atomgewicht 19,94 an, so ist die Molekularrefraction 3,15. Die specifischen Brechungsvermögen der Elemente mit den Atomgewichten zwischen 12 und 23 incl. Argon als 20 würden sein: C = 0,417, N = 0,236, O = 0,194, Fl = 0,03, Argon 0,158, Na = 0,209. Würde das Atomgewicht des Argons doppelt so grofs sein, so würde es in der Nähe von Calcium, dessen Molekularrefraction 10,0 und dessen specifisches

[1]) Chem. News 72, 223—224.

Brechungsvermögen 0,248 ist, nicht am Platze sein. Die Annahme, dafs die specifischen Brechungsvermögen der einwerthigen Metalle umgekehrt proportional sind der Quadratwurzel ihrer Atomgewichte, ist durch weitere Untersuchungen bestätigt worden und ist das Product aus diesen beiden Gröfsen nahezu 1,3. Bei den Erdmetallen ist das Product 1,4. Das Gesetz gilt nicht für die Halogene. Ferner bekommt man für Eisen, Palladium, Platin und Gold höhere Producte, was dafür zu sprechen scheint, dafs Gold in der ersten Reihe des Systems nicht den richtigen Platz hat. Weiterhin macht Verfasser darauf aufmerksam, dafs die Brechung eines in Wasser gelösten Salzes der Metalle der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems beim Verdünnen mit demselben Lösungsmittel eine Vermehrung zeigte, während bei Gruppe 8 die Refraction unter diesen Bedingungen abnimmt.
Tr.

William Ramsay. Eine mögliche Verbindung des Argons [1]. — Verfasser führt drei verschiedene Wege an, um endothermische Verbindungen zu erhalten. Er geht bei der dritten angeführten Methode von der Ueberlegung aus, dafs endothermische Verbindungen bei höherer Temperatur beständiger sind als bei niederer und läfst in der Annahme, dafs, wenn Argon eine Verbindung giebt, diese vermuthlich endotherm sein würde, auf Argongas zwischen Kohlenstäben den elektrischen Funken überschlagen. Um occludirte Gase zu entfernen, liefs Verfasser vorher in demselben evacuirten Raume einige Zeit den Funken überschlagen. Nachdem das Argon in obiger Weise vier Stunden behandelt war, hatte sich das Volumen desselben um ein Fünftel vermehrt. Kohlenoxyd bezw. Kohlendioxyd konnte nach dieser Behandlung im Gase nicht nachgewiesen werden. Das Spectrum des Gases zeigt neben einem schwachen Argonspectrum ein sehr fein canellirtes Spectrum, so leuchtend, dafs es den Eindruck eines continuirlichen Spectrums erzeugt. Es enthält ferner einige Linien, die mit den Argonlinien nicht zusammenfallen. Eine genaue Prüfung des Spectrums wird in Aussicht gestellt. *Tr.*

Henri Moissan. Einwirkung von Fluor auf Argon [2]. — Verfasser hat in einer Argonatmosphäre Titan bei einer Temperatur, bei der gewöhnliches Glas erweicht, erhitzt, ohne eine Volumenverminderung des Gases zu beobachten. Ohne Einwirkung blieb auch Bor auf Argon. In einem besonders construirten Apparate hat schliefslich Verfasser auch noch das Verhalten des

[1] Chem. News 72, 51. — [2] Compt. rend. 120, 966—968.

Argons gegen Fluor geprüft. Hierbei ergab sich, daſs eine Mischung von Argon und Fluor weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch unter der Einwirkung des Inductionsfunkens mit einander in Verbindung tritt. *Tr.*

Henri Moissan. Einwirkung von Fluor auf Argon [1]). — Verfasser hat mit Argongas, das er von Ramsay erhalten hatte, verschiedene Versuche angestellt, um eventuell zu einer Verbindung zu gelangen. Es ergab sich hierbei, daſs Argon sich mit Titan, Bor und Lithium nicht vereinigen lieſs. Auch gegen Uran verhielt sich Argon indifferent. Um das Verhalten gegen Fluor zu prüfen, brachte Verfasser in einem Platincylinder Fluor und Argon zusammen. Eine Reaction lieſs sich weder so noch beim Durchschlagen des Inductionsfunkens durch das Gasgemisch feststellen, es entsteht also unter den genannten Bedingungen keine Verbindung von Argon und Fluor. *Tr.*

Berthelot. Ueber das Argon [2]). — Verfasser hat eine Probe des genannten Gases, die er von Ramsay erhalten hatte, mit gewissen organischen Verbindungen, besonders mit Benzoldampf, unter dem Einflusse der elektrischen Ladung reagiren lassen. Die Details dieser Untersuchungen stellt Verfasser in Aussicht. *Tr.*

Berthelot. Versuche, das Argon in chemische Verbindung treten zu lassen [3]). — Verfasser hat mit einer neuen Probe von Argon, die er von Ramsay erhielt, versucht, chemische Verbindungen desselben darzustellen. Er lieſs mit einem Apparate, den er bei früheren Versuchen schon oft benutzt hatte, die stille elektrische Entladung auf ein Gemisch von Argon und Benzoldampf einwirken. Zu diesem Zwecke wurden 100 Vol. Gas mit einigen Tropfen Benzol im Rohr zehn Stunden lang dem elektrischen Strome ausgesetzt. Hierdurch wurde das Gesammtgasvolumen um ein Zehntel ungefähr reducirt. Wird jetzt der Benzoldampf durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure absorbirt und dann das rückständige Volumen gemessen, so ist dasselbe auf 89 Volumen reducirt. Als das Volumen von Neuem mit Benzoldampf unter Anwendung stärkerer Tension drei Stunden lang behandelt wurde, betrug das rückständige Volumen nur noch 64. Durch eine dritte Behandlung mit starkem Strome war das Volumen schlieſslich nach weiterer Einwirkung auf 32 reducirt. Dieser Rückstand besteht nun aber nicht aus reinem Argon,

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 120—121; Bull. soc. chim. [3] 13, 973—975. — [2]) Compt. rend. 120, 521—522. — [3]) Daselbst, S. 581—585; J. Pharm. Chim. [6] 1, 345—349.

sondern er bestand aus 13,5 Wasserstoff, 1,5 Benzoldampf und 17 Argon. Es sind also fünf Sechstel des Argons mit Benzol in Reaction getreten. Die Producte dieser Verbindung sind ähnlich denjenigen, welche bei Einwirkung von Elektricität auf ein Gemisch von Stickstoff und Benzol entstehen; sie bilden eine gelbe, harzige, riechende Substanz und condensiren sich an der Oberfläche der beiden Glasrohre, zwischen denen die elektrische Einwirkung stattfindet. Beim Erwärmen zersetzen sich diese Producte, indem flüchtige Stoffe und ein kohlenhaltiger Rückstand entstehen. Die flüchtigen Zersetzungsproducte bläuen Lackmuspapier. Verfasser hält es für nicht unmöglich, dafs Argon zum Stickstoff in derselben Beziehung stehe, wie Ozon zum gewöhnlichen Sauerstoff. *Tr.*

Berthelot. Neue Verbindung des Argons: Synthese und Analyse [1]). — Argon und Schwefelkohlenstoff lassen sich unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung viel rascher und besser vereinigen als Argon mit Benzol. Als Argon und Schwefelkohlenstoff über Quecksilber drei Stunden lang dem elektrischen Strome ausgesetzt waren, betrug die Absorption des Argons 11 Proc., nach fünf Stunden 17 Proc. Durch erneute Zugabe von Schwefelkohlenstoff konnte schliefslich nach wiederholter elektrischer Einwirkung die Absorption bis auf 56 Proc. gesteigert werden. Fluorescenzerscheinungen, wie sie bei der Vereinigung von Argon mit Benzol auftreten, konnten hierbei nicht beobachtet werden. Das aus Argon und CS_2 erhaltene Product enthält Quecksilber, doch ist es fraglich, ob mit dem Argon verbunden. Beim Erwärmen kann man ungefähr die Hälfte des absorbirten Argons wieder frei machen. Um sich zu überzeugen, dafs das durch Zersetzung wieder frei gemachte Gas auch wirklich Argon ist, liefs Verfasser bei Anwesenheit von Benzol den elektrischen Strom darauf einwirken und erhielt unter Absorption des Argons die bekannten, an anderer Stelle schon besprochenen Fluorescenzerscheinungen. Hieraus ergiebt sich, dafs Argon in eine Verbindung eintreten und aus derselben mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder frei gemacht werden kann. *Tr.*

Berthelot. Neue Studien über die Fluorescenz des Argons und über seine Verbindung mit den Elementen des Benzols [2]). — Gemeinsam mit Deslandres hat Verfasser von Neuem die Fluorescenzerscheinungen, die Argon und Benzol unter dem Einflusse der elektrischen Entladung zeigen, studirt, indem er stärkere Dispersion anwandte und die Spectren photographirte. Nach Ab-

[1]) Compt. rend. 120, 1316—1319. — [2]) Daselbst, S. 1386—1390.

lauf einer Stunde beobachtet man in der Dunkelkammer einen grünen Schein, das Spectrum zeigt gelbe Linien (579 und 577), eine grüne Linie (546) und ein grünes Band (λ 516,5). Das photographirte Spectrum zeigt in diesem Augenblick die hauptsächlichsten Streifen des Stickstoffs, eine blaue Linie (354). Im Laufe der folgenden Stunden vermehrt sich der grüne Schein, die gelben Linien und die Linie (546) nehmen zu und das Band (516,5) ab. Nach acht Stunden sind die Streifen des Stickstoffs in der Photographie fast ganz verschwunden. Nach weiteren sieben Stunden steigert sich die Fluorescenz, so dafs sie am Tageslicht sichtbar wird. Die Photographie zeigt die Linien 579, 577, 546, 436, 405, 354, 313 und 312 (ultraviolett), aufserdem zwei violette Linien 420 und 416 (kaum sichtbar) und die Linien 385 und 358. Keine von den beobachteten Linien fällt mit der Linie des Heliums (587,5), noch mit der Hauptlinie des Nordlichtes (557) zusammen, obgleich letztere sehr nahe der starken Linie des Argons (555,7) liegt. Die Linien 313 und 312 fallen mit denen des Quecksilbers zusammen. Verfasser hat sein Spectrum mit dem von Crookes erhaltenen Spectrum des verdünnten Argons verglichen und findet viele für das Argon charakteristische Linien. Deslandres glaubt, dafs die sowohl im verdünnten Argon, als auch in dem mit Benzol und Argon erhaltenen fluorescirenden Lichte mit den Quecksilberlinien zusammenfallenden Linien dem Quecksilber zuzuschreiben sind. *Tr.*

E. Dorn und H. Erdmann. Ueber das von Berthelot beschriebene Fluorescenzspectrum des Argons [1]. — Verfasser glauben, dafs die Linien 579, 547, 438 und 436, die Berthelot bei der Einwirkung der stillen Entladung auf Argon bei Gegenwart von Benzoldampf erhielt und dem Argon zuschrieb, vom Quecksilberspectrum und wahrscheinlich vom Spectrum von Spuren von Stickstoff herrühren. Die hellsten Quecksilberlinien sind nach Thalén nämlich 578,96, 576,81, 546,06 und 435,81. Die ersten beiden Linien von Thalén entsprechen der von Berthelot doppelt gesehenen Linie 579, die Linie 438 von Berthelot dürfte gleichfalls dem Quecksilberspectrum angehören, während die Linie 436 dem Stickstoff zugeschrieben werden kann, der bei 434,60 ein helles Band aufweist. *Tr.*

William Crookes. Das Spectrum von Ramsay's Verbindung von Argon und Kohlenstoff [2]. — In einer Arbeit (Dieser JB., S. 531) hat Ramsay von einer eventuellen Verbindung von

[1]) Ann. Chem. 287, 230—232. — [2]) Chem. News 72, 99.

Argon mit Kohlenstoff berichtet, die sich bildet, wenn der elektrische Funke zwischen reinen Kohlepolen in einer Argonatmosphäre überschlägt. Verfasser hat nun diese vermeintliche Verbindung spectroskopisch untersucht und gefunden, dafs das Gas die Linien des Argons und in den höheren Theilen des sichtbaren Spectrums feine canellirte Gruppen aufweist, die denjenigen des Benzoldampfes der Kohlensäure und des Cyans ähneln. Auch das Spectrum des Wasserdampfes ist zu beobachten. Die Verbindung des Argons mit Kohlenstoff giebt also ein, vielen Kohlenstoffverbindungen ähnliches Spectrum. Dafs einige der Bänder der neuen Verbindung mit denen des Cyans zusammenfallen, ist kein Argument zu Gunsten der Annahme, dafs Argon eine condensirte Form des Stickstoffs sei. *Tr.*

R. Nasini u. F. Anderlini. Ueber einige Thatsachen, die sich auf das Argon beziehen [1]). — Gelegentlich ihrer Versuche, das Argon in stickstoffhaltigen terrestrischen Quellengasen nachzuweisen, haben sich Verfasser auch mit der Isolirung des Argons aus der Luft befafst. Versuche mit Geifsler'schen Röhren, die Magnesiumelektroden enthielten, haben gezeigt, dafs das Gas, welches nicht mehr von Magnesium absorbirt zu werden scheint und sich nicht mehr mit Sauerstoff durch den elektrischen Funken verbinden läfst, noch das Spectrum des Stickstoffs aufweist, das allmählich verschwinden kann, so dafs das Argonspectrum deutlich klar hervortritt. Nach einem gröfseren oder geringeren Zeitraum verschwindet auch dieses Argonspectrum, man beobachtet dann von Neuem das des Stickstoffs, bis dann auch dieses sich verliert. Aus diesem sowie auch anderen Versuchen schliefst Verfasser, dafs Argon nicht allein, wie Troost und Ouvrard schon gezeigt haben, vom Magnesium im Geifsler'schen Rohre, sondern auch unter anderen Bedingungen wie durch blofse Wärme absorbirt werden kann. *Tr.*

Th. Schloesing jr. Ueber die Bestimmung des Argons [2]). — Verfasser hat den Gehalt der Luft an Argon genau bestimmt. Mittelst einer Quecksilberluftpumpe saugt er die Luft durch ein zur Rothgluth erhitztes Kaliglasrohr, welches mit Kupfer und Kupferoxyd beschickt ist. Das Gas passirt dann ein Rohr mit concentrirter Kalilauge und gelangt dann in ein Mefsgefäfs, in dem es genau gemessen wird. In Verbindung mit dem Mefsgefäfs stehen die Apparate, in denen das Gemisch von Stickstoff

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 269—270. — [2]) Compt. rend. 121, 525—528.

und Argon vom Stickstoff befreit wird. Es dient hierzu ein mit Magnesium und Kupferoxyd beschicktes erhitztes Rohr. Der Apparat wird mittelst einer kleinen Quecksilberluftpumpe luftleer gemacht, nachdem man vorher alle Verschlüsse mit Quecksilber gedichtet hat; dann absorbirt man den Stickstoff, sammelt das Argon, spült den Apparat zweimal mit Kohlensäure und beseitigt aus dem gesammelten Gemisch von Argon und Kohlensäure mittelst wenig Kalilauge die Kohlensäure. Um die letzten Spuren von brennbaren Gasen und Stickstoff zu entfernen, fügt man reinen Sauerstoff zu dem Gasrest und läfst bei Gegenwart von wenig Kalilauge mehrere Stunden den Inductionsfunken durch das Gemisch schlagen, bis das Volumen sich nicht mehr ändert, alsdann absorbirt man den Sauerstoff mittelst Phosphor und mifst das gereinigte Argon in einem kleinen Mefsrohr. Das so bereitete Argon wurde zunächst auf seine Reinheit geprüft, indem es mehrere Stunden nach Zugabe von Sauerstoff und bei Anwesenheit von Kalilauge dem Inductionsfunken ausgesetzt und nach der Absorption des Sauerstoffs zurückgemessen wurde. Anfangsvolumen 15,796 ccm, Endvolumen 15,802 ccm. Schliefslich hat Verfasser das so bereitete Argon mit chemisch reinem Stickstoff in dem Verhältnifs gemischt, wie sie in der atmosphärischen Luft enthalten sind und dieses künstliche Gemisch den obigen Manipulationen unterworfen. Es zeigte sich, dafs nach diesem Verfahren fast genau dieselbe Menge Argon zurückgefunden wurde, welche die Mischung enthielt. Im Uebrigen erhielt Verfasser 1,183 Vol. Argon auf 100 Vol. atmosphärischen Stickstoff (N + A) oder 0,935 Vol. für 100 Vol. Luft. *Tr.*

Th. Schloesing jr. Ueber die Bestimmung des Argons[1]. — Um den allerdings geringen Verlust an Argon (0,6 Proc.) zu ergründen, der bei dem vom Verfasser (vorstehendes Referat) beschriebenen Verfahren beobachtet wurde, hat Verfasser versucht, ob vielleicht die verschiedenen Substanzen, mit denen das Argon in dem Apparate in Berührung kommt, Schuld an dem Verluste des Argons sein könnten. Diese Vermuthung fand sich, wie diesbezügliche Versuche zeigen, nicht bestätigt. Die Fehlergrenze ergab sich aus einer Reihe von Bestimmungen zu 0,7 Proc. des Argons. Verfasser hat nach seinem Verfahren den Gehalt an Argon in normaler Luft, die 10 m oberhalb des Erdbodens in Paris entnommen war, zu 0,935 ermittelt. Schliefslich hat Verfasser Luft aus einer Höhe von 300 m von verschiedenen

[1]) Compt. rend. 121, 604—606.

Orten analysirt und hier 0,934 Proc. gefunden. Verfasser corrigirt nun seine Zahlen mit Hülfe des Verlustwerthes (0,7 Proc.) und gelangt auf Grund seiner Bestimmungen zu dem Gehalt 1,192 Proc. Argon in 100 Vol. atmosphärischem N bezw. 0,942 Proc. Argon in Luft. Unter Zugrundelegung der Zahl 1,19 berechnet er dann die Differenz zwischen 1 Liter atmosphärischen und 1 Liter chemisch erzeugten Stickstoffs und findet hierfür 0,0063 g, während Rayleigh und Ramsay hierfür 0,0067 g fanden. Bei Luft, die in einer Tiefe von 0,2 bis 0,4 m verschiedenen Bodenarten entnommen war, ergab sich ein geringerer Argongehalt, den Verfasser sich durch die gröfsere Löslichkeit des Argons in Wasser (dem Stickstoff gegenüber) erklärt. Es wurden hierbei 1,118 bis 1,170 Proc. Argon in Stickstoff gefunden. *Tr.*

Helium.

Ramsay. Entdeckung des Heliums [1]. — Verfasser hat die Versuche von Hillebrand wiederholt, indem er Cleveït mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte und das hierbei entstandene Gas, das man für Stickstoff gehalten hatte, untersuchte. Dasselbe erwies sich als stickstofffrei, sein Spectrum im Plücker'schen Rohre zeigte die Argonlinien, aufserdem aber noch eine helle Linie, die dicht bei der *D*-Linie des Natriums liegt, aber mit dieser nicht zusammenfällt. Da dem Verfasser kein für den Versuch ausreichendes Spectroskop zur Verfügung stand, so hat er das Gas von Crookes prüfen lassen. Letzterer stellte fest, dafs die gelbe Linie identisch ist mit der gelben Linie des Sonnenelementes Helium. *Tr.*

William Ramsay. Ueber ein Gas, welches das Spectrum des Heliums zeigt, die Ursache von D_3, einer Linie im Spectrum der Corona [2]. — Kocht man Cleveït, ein Mineral, das im Wesentlichen aus Bleiuranat neben seltenen Erden besteht, mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt das entweichende Gas nach dem Sammeln und Zusatz von Sauerstoff bei Anwesenheit von Alkali mit dem elektrischen Funken, so bleibt, nachdem der überschüssige Sauerstoff mittelst Kaliumpyrogallat beseitigt ist, ein Gasrest übrig, der deutlich im Spectroskop Argon erkennen läfst. Aufserdem zeigte das Gas eine glänzend gelbe Linie, die mit der Natriumlinie *D* nicht zusammenfällt, sondern genau stimmt mit der Linie D_3 in der Sonnenchromosphäre, die von Helium herrührt. Während das Licht eines mit Argongas gefüllten Plücker'schen

[1] Chem. News 71, 151. — [2] Lond. R. Soc. Proc. 58, 65—67.

Rohres hell rosa bei einer starken elektrischen Entladung erscheint, ist das Licht des sogenannten Heliumrohres glänzend goldgelb. Bei schwachem Strome erscheint das Licht des Argonrohres blauviolett, das Heliumrohr stahlblau und die gelbe Linie ist schlecht sichtbar. In einer Tabelle hat Verfasser einen qualitativen Vergleich der Spectren des Argons und des Heliums zusammengestellt. Beim Heliumrohr sieht man 16 leicht sichtbare Linien, ferner sind zwei rothe Linien und drei violette Linien stark beim Argon, aber dürftig sichtbar und zweifelhaft beim Heliumrohr. *Tr.*

William Ramsay. Helium ein Gasbestandtheil gewisser Mineralien [1]). — Verfasser hat verschiedene Quellen zur Bereitung des Heliums benutzt. Zunächst einen Uraninit, den er von Hillebrand erhalten hatte. Derselbe gab, als er mit verdünnter Säure zersetzt wurde, ein Gas, das nur sehr wenig Stickstoff enthielt. Eine zweite Probe Cleveït, die Verfasser von Gregory gekauft hatte, war sehr leicht zersetzbar, lieferte ein Gas, das etwas, aber nicht viel Stickstoff enthält und frei ist von Wasserstoff. Als dritte Probe diente ein Stück Pechblende aus Cornwall. Dieselbe wurde von Säure nur sehr langsam zersetzt. Als Maximum für die Zahl der Dichte des Heliums fand Verfasser 3,9, für das Verhältniſs der specifischen Wärmen ergab sich 1:1,64. Da das aus gewissem Cleveït mittelst verdünnter Schwefelsäure entwickelte Gas reichliche Mengen Wasserstoff enthält, so sucht Verfasser die Frage aufzuklären, ob das aus dem Cleveït gewonnene Gas ein Element oder event. ein Hydrid sei, das so unbeständig ist, daſs freier Wasserstoff neben Helium auftritt. Zu diesem Zwecke hat Verfasser den freien Wasserstoff mittelst Palladium absorbirt und dann den Gasrest mit Sauerstoff über Kalilauge mit dem elektrischen Funken behandelt. Die Contraction war jedoch so gering, daſs sich obige Frage nicht sicher entscheiden lieſs. In einer Tabelle hat schlieſslich Verfasser das Spectrum des Argons mit dem Heliumspectrum verglichen. Ob das Gas, welches aus dem Cleveït erhalten wird, eine Mischung oder eine einheitliche Substanz darstellt, bleibt vorläufig unentschieden. *Tr.*

Albert Thorpe. Monazit, ein Helium enthaltendes Mineral [2]). — Verfasser theilt, da man im Monazit Helium nachgewiesen hat, eine genaue Analyse des in Nordcarolina gefundenen Minerals mit. Dieselbe ergab folgende Zusammensetzung: Lanthanoxyd 23,62 Proc., Ceroxyd 25,98 Proc., Thoriumoxyd 18,01 Proc., Phosphor-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 81—89. — [2]) Chem. News 72, 32.

säure 28,43 Proc., Zinnoxyd 1,62 Proc., Manganoxyd 1,33 Proc. und Kalk 0,91 Proc. *Tr.*

P. F. Clève. Ueber die Anwesenheit von Helium im Cleveït[1]). — In einem Brief an Berthelot theilt Verfasser mit, dafs er in Cleveït, der aus Carlshuus in Norwegen stammte, Helium nachwies. Er erhitzte das mit Kaliumbisulfat gemischte Mineral in einem Verbrennungsrohr und sammelte das Gas, nachdem es über rothglühendes Kupfer geleitet war, über concentrirter Kalilauge auf. Das Spectrum des Gases zeigt keine Linien des Argons. Für das Heliumspectrum sind die Wellenlängen der einzelnen Linien angegeben. *Tr.*

William Ramsay, J. Norman Collie und Morris Travers. Helium, ein Bestandtheil gewisser Mineralien[2]). — Verfasser führen zunächst die Quellen an, die zur Gewinnung terrestrischen Heliums dienen können. Um das Gas aus kleinen Mengen der untersuchten Mineralien (2 bis 5 g) zu extrahiren, wurde die grob gepulverte Substanz in einem kleinen Rohre, das sorgfältig mit der Töppler'schen Quecksilberluftpumpe evacuirt war, erhitzt. Untersucht wurden folgende Mineralien: Yttrotantalit, Samarskit, Hjelmit, Fergusonit, Tantalit, Pechblende, Polycras, Monazit, Xenotim, Orangeït, Thorit u. s. w. Die Einzelheiten dieser Untersuchung sind in einer Tabelle zusammengestellt. Das Spectrum des Heliums ist durch fünf sehr helle Linien charakterisirt. Mit Ausnahme vom Hjelmit, Fergusonit und Xenotim, die nur Spuren von Helium geben, wurden diese Linien identificirt durch gleichzeitige Vergleichung mit dem Spectrum des Heliums aus Cleveït. Es sind meist uran-, yttrium- oder thoriumhaltige Mineralien, die das Helium enthalten. Dafs auch uranfreie Mineralien Helium liefern können, beweisen Monazit und Xenotim. Aus manchen Mineralien wurde neben Helium und Wasserstoff auch ein Kohlenwasserstoff gewonnen. Aus einer Reihe von Bestimmungen, die Verfasser ausführten, ergaben sich folgende Dichten. 1. Gas, durch Erhitzen von Bröggerit 2,152; 2. durch Erhitzen von Bröggerit mit $HKSO_4$ = 2,187; 3. Gas aus Cleveït 2,205, so dafs sich als Mittel die Zahl 2,181 ergiebt. Das Verhältnifs der specifischen Wärmen des Heliums führte zu der Zahl 1,652. Hieraus schliefsen Verfasser, dafs die Dichte des Gases nicht niedriger als 2,13 sein kann und dafs es als einatomiges Gas aufzufassen ist, oder wenn es eine Mischung darstellen sollte, eine Mischung von einatomigen Gasen ist. Es ist wenig löslich in Wasser, 1 Vol. H_2O absorbirt 0,0073 Vol.

---

[1]) Compt. rend. **120**, 834. — [2]) Chem. Soc. J. **67**, 684—701.

des Gases. In absolutem Alkohol und Benzol ist das Gas absolut unlöslich. Ueber das Spectrum des Heliums hat schon Crookes ausführlich berichtet. Auffällig ist, dafs zwei Linien im Heliumspectrum mit zwei Argonlinien zusammenfallen. Neben diesen beiden im rothen Theile des Spectrums liegenden Linien ist noch im orangerothen Theile eine Linie, die, wenn auch nicht identisch, so doch einer Argonlinie sehr nahe kommt. Diese Linie erscheint beim Helium schwach, stark hingegen beim Argon. Die bekannte gelbe Linie des Heliums scheint unzweifelhaft eine Doppellinie zu sein. Zum Schlufs betonten Verfasser die Analogie zwischen Argon und Helium. Bei Gegenwart von Sauerstoff und Aetzkali widerstehen beide Gase dem elektrischen Funken, rothglühendes Magnesium greift sie nicht an, beide sind einatomig. Das Molekulargewicht des Heliums ist 4,26. *Tr.*

H. Deslandres. Vergleichung zwischen den Spectren des Cleveïtgases und der Sonnenatmosphäre[1]). — In einer Tabelle sind die Wellenlängen und die Intensitäten gewisser beim Gase des Cleveïts, sowie diejenigen der vom Verfasser in der ultravioletten Region der Chromosphäre und der von Young in der leuchtenden Region bestimmten Linien zusammengestellt. Hiernach zeigt das Cleveïtgas aufser der Linie D_3 (587,69) mehrere andere starke Linien der Chromosphäre, z. B. besonders die Linie 447,18, die permanent ist. Andere starke Linien des Cleveïts, wie die grüne Linie (λ 501,60) und die ultraviolette Linie (λ 388,8) haben in der Sonnenatmosphäre weder dieselbe Intensität, noch treten sie so häufig auf wie D_3. Man sollte meinen, das Gas sei ein Gemisch oder eine Verbindung. Die Linie D_3 zeigt sich im Spectralrohr nur im capillaren Theile und am positiven Pole, sie fehlt am negativen Pole, wo die grüne Linie λ 501 dabei noch sehr glänzend ist. *Tr.*

H. Deslandres. Entdeckung einer dritten permanenten Ausstrahlung der Sonnenatmosphäre in dem Gase des Cleveïts[2]). — Verfasser hatte schon im Spectrum des Cleveïtgases zwei neue Linien entdeckt, die als permanente der Sonnenatmosphäre zu bezeichnen sind und bisher noch nicht an irdischen Körpern beobachtet waren. Im äufseren Roth findet sich nun noch eine dritte Linie mit der Wellenlänge 706,55. Dieselbe scheint ein neues Element anzuzeigen, welches sowohl der Sonnen- als auch der irdischen Atmosphäre gemeinsam sein würde. Auf der anderen Seite giebt es jetzt nur eine permanente Ausstrahlung der Sonnen-

[1]) Compt. rend. 120, 1112—1114. — [2]) Daselbst, S. 1331—1333.

atmosphäre noch, welche nicht auf der Erde erkannt ist, es ist das die grüne Linie λ 531,16, genannt die Linie der Corona. Diese findet sich in den höchsten Theilen der Photosphäre und scheint einem Gase anzugehören, das noch leichter als Wasserstoff ist. *Tr.*

C. Runge und F. Paschen. Ist das Helium auf unserer Erde gefunden[1])? — In dem aus Cleveït mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Gas ist neben Argon noch ein anderes Gas vorhanden, das sowohl von Crookes als auch von Thalén nach der Wellenlänge einer der gelben Natriumlinie sehr nahen hellen Spectrallinie (5874,5 Å.-E.) für Helium gehalten wird. Da jedoch diese Wellenlänge nicht ganz genau mit derjenigen des von Rowland in der Sonnenphotosphäre bestimmten Heliums übereinstimmt, so haben Verfasser nochmals eine sorgfältige Messung der Wellenlänge der Cleveïtlinie ausgeführt. Die Wellenlänge dieser fraglichen gelben, aufserordentlich hellen Linie wurde mittelst eines grofsen Rowland'schen Concavgitters von 6,4 m Krümmungsradius bestimmt, indem die Linie in erster Ordnung zugleich mit dem Spectrum zweiter Ordnung eines Eisenfunkens auf orthochromatischer Schleufsnerplatte photographirt wurde. Auf dem Gitter zeigte sich deutlich, dafs die helle gelbe Linie des Cleveïtgases doppelt war und aus einem sehr hellen und einer schwächeren von gröfserer Wellenlänge bestand. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen für die Wellenlänge der hellen Linie ergab sich 5875,883 und für diejenige der schwächeren Linie 5876,206. Rowland's Messungen der Heliumlinie ergaben eine Wellenlänge 5875,982, so dafs also diese Heliumlinie der Sonne weder mit der einen noch mit der anderen der beiden Cleveïtgaslinien sich deckt. Es mufs also vorläufig die Frage offen bleiben, ob das fragliche Gas mit Helium identisch ist. *Tr.*

C. Runge und F. Paschen. Ueber die Bestandtheile des Cleveïtgases[2]). — Verfasser haben mit Geifsler'schen Röhren, die nur Spuren von Unreinheiten enthalten und das Licht des Cleveïtgases mit gröfster Helligkeit aussenden, neue spectroskopische Versuche angestellt. Mit diesen Röhren ist es nicht nur möglich gewesen, den infrarothen Theil des Spectrums bis auf 10 μ zu erforschen, sondern auch die ersten beiden Glieder der zwei Reihen, die nach den Formeln der Verfasser die Wellenlänge von ungefähr 1,11 μ und 2,03 μ haben sollten, in den

[1]) Chemikerzeit. 19, 997—998. — [2]) Phil. Mag. [5] 40, 297—302; Berl. Akad. Ber. 1895, S. 759—763.

Stellungen 1,12 μ und 2,040 μ zu entdecken. In einer Tabelle sind die neu entdeckten Linien und diejenigen Linien, welche mit ersteren im Zusammenhang stehen, enthalten. Es sind sechs Reihen, von denen zwei Reihen an derselben Stelle convergiren. Zwei von diesen convergirenden Reihen, nämlich die, welche bei 7065 und bei 5876 beginnen, bestehen aus Doppellinien. Zwei von anderen drei Reihen haben keine Doppellinien, sie divergiren von derselben Lage und sind mit den bleibenden Reihen in ein zweites System zusammengefaſst. Beide Systeme erscheinen ähnlich und alle Linien des ersten Systems sind stärker als die entsprechenden Linien des zweiten Systems. Beide Spectra sind sehr ähnlich mit den Spectren der Alkalien. Auch im Spectrum der letzteren giebt es Unterreihen. Aus der Aehnlichkeit der zwei Systeme mit den Spectren der Alkalien folgern jedoch Verfasser keine chemische Verwandtschaft, schreiben aber die beiden Systeme von Reihen verschiedenen Bestandtheilen des Gases zu und benennen denjenigen, der die Linie D_3 enthält, Helium. Die Atomgewichte beider Bestandtheile liegen nach Ansicht der Verfasser zwischen denen des Wasserstoffs und Lithiums. Ordnet man in einem Diagramm die Spectren der beiden Systeme zwischen den Spectren von Wasserstoff und Lithium so, daſs vom Wasserstoff zum Lithium gehend, die Reihen fortschreiten nach kleineren Wellenlängen, so würde Helium der schwerere der beiden Bestandtheile sein, da Reihen mit wachsendem Atomgewicht nach den kürzeren Wellenlängen fortschreiten. Diese Annahme fanden Verfasser auch beim Füllen der Röhren bestätigt, indem durch einen Asbestpfropfen erst der leichte Bestandtheil mit der Linie 5016 diffundirt, während erst allmählich die für Helium charakteristische Linie 5876 stark auftritt. Auch ein Vergleich mit der Chromosphäre der Sonne spricht nach Ansicht der Verfasser für zwei Systeme. Für den leichteren Bestandtheil dürfte 3, für den schwereren 5 das Atomgewicht sein können, dies würde, wenn im Cleveïtgase die beiden Bestandtheile in gleicher Menge vorhanden wären, übereinstimmen mit dem Atomgewicht 4, welches bisher für das Gas ermittelst ist. *Tr.*

C. Runge und F. Paschen. Ueber die Bestandtheile des Gases im Cleveït[1]). — Verfasser haben das genannte Gas spectroskopisch untersucht und gefunden, daſs das Spectrum aus sechs Reihen von Linien besteht. Die Intensität der Linien in jeder Reihe nimmt ab mit abnehmender Wellenlänge. Aehnliche

---

[1]) Chem. News 72, 181—182.

Reihen von Linien sind in vielen Spectren betrachtet worden, so z. B. von Huggins in dem ultravioletten Spectrum gewisser Sterne. Stoney hat ferner gezeigt, dafs drei von den Wellenlängen der sichtbaren Wasserstofflinien proportional sind den Werthen $^9/_5$, $^4/_3$ und $^9/_8$ und Balmer stellte hierfür die Formel

$$\frac{m^2}{m^2 - 4}$$

auf, in der $m = 3, 4, 6$ bedeutet. Aehnliche Reihen von Linien haben auch Liveing und Dewar festgestellt, sie bezeichneten sie als harmonische Reihen und verglichen sie mit den Reihen von Obertönen eines schwingenden Körpers. Nach den Verfassern, die in dieser Hinsicht auch das Spectrum des Cleveïtgases geprüft haben, entsprechen nun die Wellenlängen λ von den zu denselben Reihen gehörigen Linien der Formel $I/\lambda = A - B/m^2 - C/m^4$, worin A das Ende der Reihen, gegen welche die Linien für hohe Werthe von (m) sich nähern, bedeutet. B ist nahezu derselbe Werth für alle beobachteten Reihen und C soll den Umfang der Reihen bestimmen. Ist B annähernd bekannt, so genügen zwei Wellenlängen einer Reihe, um die Wellenlängen der anderen Linien annähernd zu berechnen. Mit Hülfe dieses Mittels haben Verfasser das Spectrum des Cleveïtgases entwirrt und seine Regelmäfsigkeit gezeigt. Zwei Spectren mit je drei Reihen lassen sich feststellen, von denen jedes grofse Analogie mit den Spectren der Alkalien aufweist. Verfasser glauben deshalb, dafs das Cleveïtgas aus zwei, aber nicht mehr als zwei Bestandtheilen besteht und schlagen vor, denjenigen Bestandtheil, dem die bekannte gelbe Linie angehört, Helium zu nennen. Beide Bestandtheile zeigen verschiedene Dichte, wie durch einen Versuch, auf dessen nähere Beschreibung verzichtet sein mag, bestätigt wurde. Die Wellenlängen der Linien des leichteren und des schwereren Bestandtheiles (Helium) haben Verfasser in einer Tabelle zusammengestellt. *Tr.*

Schuster. Ueber die Erkenntnifs, die sich über den einfachen oder zusammengesetzten Charakter eines Gases aus der Constitution der Spectren ziehen läfst[1]). — Verfasser fragt an, ob man wohl aus dem Spectrum eines Körpers den Schlufs ziehen könne, dafs derselbe zusammengesetzt oder einfach sei. Es seien viele Schwierigkeiten hierbei zu überwinden. Warum müssen z. B. einatomige Elemente, wie Quecksilber, ein complicirtes Spectrum aufweisen, fragt Verfasser weiterhin. Runge verweist im

[1]) Chem. News 72, 224.

Anschlufs an diese Frage auf seine in Gemeinschaft mit Paschen über das Spectrum des Cleveïtgases veröffentlichten Untersuchungen. Helium sei hiernach nicht ein einfaches Element, sondern bestehe aus zwei und nicht mehr als zwei Elementen. Das Spectrum des Cleveïtgases bestehe aus zwei Systemen, jedes mit drei Serien von Linien. Beide Systeme unterschieden sich darin, dafs das eine aus Doppellinien besteht, das andere nicht. Runge beschreibt alsdann die Diffusionsmethode, die er zur Trennung der Gase eingeschlagen hat, die die beiden Systeme von Linien geben. Nach ihm sollte man nur die doppellinige Substanz mit D_3 als Helium bezeichnen. An der Discussion betheiligen sich noch Stoney, Armstrong und Andere. *Tr.*

Norman Lockyer. Ueber das aus dem Uraninit gewonnene neue Gas [1]. — Verfasser erhielt von Ramsay ein Rohr mit dem aus dem Uraninit (Cleveït) gewonnenen neuen Gase, in welchem eine charakteristische gelbe Linie beobachtet wurde, deren Wellenlänge mit derjenigen der vom Verfasser 1868 entdeckten Heliumlinie in der Sonnenchromosphäre zusammenfällt. Da dieses Rohr zur Untersuchung unbrauchbar geworden war, so hat sich Verfasser selbst das Gas aus dem Uraninit bereitet und Spectren dieses Gases in Vacuumröhren und bei atmosphärischem Druck photographirt. Die meisten der beobachteten Linien erwiesen sich als zum Wasserstoffspectrum gehörig, jedoch nicht alle. Unter den Linien, die sich nicht darauf beziehen, sind zwei ziemlich nahe λ 4471 und λ 4302, die in der Chromosphäre beobachtet wurden und von denen 4471 ebenso wichtig ist wie die Linie D_3. Verfasser fand, dafs das nach seiner eigenen Methode bereitete Gas nicht die Argonlinien enthielt, die Crookes beobachtet hat. *Tr.*

Norman Lockyer. Ueber das neue, aus Uraninit gewonnene Gas [2]. — Verfasser sucht die Frage zu entscheiden, ob das aus dem Uraninit bereitete Gas nach seinem Spectrum für einen einfachen oder zusammengesetzten Körper spricht. Er hat zu diesem Zwecke festgestellt, wie oft die Linie D_3 und gewisse andere Linien im Verhältnifs auftreten, z. B. D_3, 4471 und 4302 und 4388. Ob diese Linien nun aus einer oder aus zwei Quellen stammen, so viel ist sicher, dafs diese drei Linien mit D_3 in dem Gase von Bröggerit beobachtet wurden, und dafs sie zu den wichtigsten Linien der Sterne der Gruppe 3 gehören, in denen wir D_3 finden. Ferner weist Verfasser darauf hin, dafs im Bröggerit- und Cleveïtgas neben D_3 die Linie λ 667 auftritt, während

---

[1] Lond. R. Soc. Proc. 58, 67—70. — [2] Daselbst, S. 113—116.

im Monazitgas D_3 ohne diese Linie erscheint. Die Linie λ 6575 beobachtet man im Gummit- und Bröggeritgas, aber in ersterem Gase ohne D_3, im anderen mit D_3; in einem Falle (Bröggerit) ohne λ 614, im anderen mit dieser Linie, welche möglicher Weise mit einer chromosphären Linie zusammenfällt. Hieraus geht hervor, dafs das vom Verfasser aus Uraninit bereitete Gas nicht einheitlicher Zusammensetzung ist. Verfasser führt noch die von Crookes einerseits und von Thalén andererseits gemachten Messungen der Linien des Cleveïtgases an. Hieraus ergiebt sich, dafs das aus gewissen Arten des Cleveïts durch chemische Methoden erhaltene Gas sich wesentlich unterscheidet von dem vom Verfasser nach seiner eigenen Methode bereiteten Gase aus Bröggerit, und dafs das aus Cleveït erhaltene Gas complexer ist, als das aus Bröggerit. *Tr.*

Norman Lockyer. Ueber das neue, aus Uraninit gewonnene Gas[1]). — Verfasser bezeichnet seine Methode, bei der er das Gas aus dem Uraninit (Bröggerit) durch Erhitzen im Vacuum isolirte, als Destillationsmethode. In einer Tabelle giebt er dann die Linien an, so weit sie in dem Spectrum der Gase aus 18 Mineralien zwischen λ 3889 und 4580 (Rowland) gemessen sind. Neben den Wellenlängen der vom Verfasser beobachteten Linien giebt er eine Zusammenstellung von Linien, die von Young in der Sonnenchromosphäre beobachtet sind, ferner von Linien, die 1893 bei der Sonnenfinsternifs und von solchen, die man beim Orion feststellen kann. *Tr.*

Norman Lockyer. Ueber das neue Gas aus Uraninit[2]). — Bei weiteren Versuchen, bei denen Verfasser das Spectrum der Gase untersuchte, die er aus Bröggerit und Euxenit beim Erhitzen im Vacuum erhielt, constatirte er eine wichtige Linie im Infraroth. Die Wellenlänge dieser Linie wurde annähernd zu 7065 bestimmt. Es scheint wenig zweifelhaft, dafs diese Linie zusammenfällt mit einer chromosphären Linie (7065,5), die Young beobachtet hat. Alle drei chromosphären Linien, die Young in seiner Liste aufgezählt hat und die mit derselben Häufigkeit (100) auftreten, also 7065,5, 5875,98 und 4471,8, sind mithin im Spectrum des neuen Gases oder der Gase, die aus gewissen Mineralien durch die Destillationsmethode bereitet sind, nachgewiesen worden. *Tr.*

Norman Lockyer. Ueber das neue Gas aus dem Uraninit[3]). — Verfasser theilt neue Beobachtungen mit, welche die Frage

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 116—119. — [2]) Daselbst, S. 192. — [3]) Daselbst, S. 193—195.

entscheiden helfen sollen, ob das aus dem Bröggerit nach der Destillationsmethode gewonnene Gas ein Gasgemisch darstellt. Er geht dabei von der Thatsache aus, dafs, wenn man eine bekannte Gasverbindung mit niedriger elektrischer Spannung behandelt, das Spectrum der Verbindung ohne eine Spur der Spectren seiner Bestandtheile erscheint, vermehrt man alsdann die Spannung, so kommen allmählich die Linien der Bestandtheile zum Vorschein, und wenn vollkommene Dissociation erreicht ist, so verschwindet das Spectrum der Verbindung selbst. Berücksichtigt man nun bei dem Spectrum des aus Bröggerit gewonnenen Gases die speciellen Linien C (Wasserstoff), D_3, 667 und 447, so beobachtet man, dafs bei niedrigster Spannung 667 glänzender ist, als die anderen Linien, verstärkt man hierauf die Spannung, so werden C und D_3 beträchtlich glänzender und 667 wird schwach, während 447, die bei niederer Spannung nur sehr schwach sichtbar war, sich verbreitert. Es scheint, dafs die höhere Spannung eine Verbindung oder Verbindungen, deren Bestandtheile die Linien C, D_3 und 447 geben, zerlegt, während 667 eine Linie irgend einer Verbindung ist, die gleichzeitig dissociirt wird. Ein ähnliches Verhalten zeigte das Spectrum des Bröggeritgases, wenn das Gas im Vacuum erhitzt wurde. Man beobachtet erst D_3 und 4471, beim fortgesetzten Erhitzen erscheinen dann die Linien 667, 5016 und 492, während D_3 sich nicht verändert und schliefslich treten noch die Linien 5048 und 6347 auf. Zum Schlufs theilt Verfasser ähnliche Versuche mit, die er mit einer Gasprobe aus Cleveït (von Ramsay) angestellt hat und bei der er Veränderungen im Spectrum nach längerem Liegen beobachtet hatte. *Tr.*

William Crookes. Das Spectrum des Gases aus Cleveït [1]. — Verfasser beschreibt die spectroskopische Untersuchung des von Ramsay aus dem Cleveït isolirten Gasgemisches von Argon und Helium. Da die charakteristische gelbe Linie des Heliums dicht bei der D-Linie des Natriums liegt, so hat Verfasser die Wellenlänge dieser neuen Linie ermittelt und für dieselbe 587,45 gefunden, während die Wellenlängen der Natriumlinien $D_1 = 589{,}51$ und $D_2 = 588{,}91$ sind. Für die Wellenlänge der Heliumlinie hat Angström den Werth 587,49 und Cornu 587,46 gefunden. Neben der Heliumlinie zeigte das erwähnte Gasgemisch Spuren von Argon. Neben der charakteristischen gelben Heliumlinie konnte Verfasser noch weitere schwache, jedoch scharf auftretende Linien nachweisen, deren Wellenlängen folgende sind:

---

[1]) Chem. News 71, 151.

568,05, 566,41, 516,12, 500,81, 480,63. Das ultraviolette Spectrum gleicht dem Bandenspectrum des Stickstoffs, ist jedoch nicht damit identisch. *Tr.*

William Crookes. Das Spectrum des Heliums[1]. — Verfasser hat folgende Heliumproben spectroskopisch untersucht: 1. Gas aus Cleveït, 2. Gas aus Uraninit (von Hillebrand), 3. Gas aus Bröggerit (von Ramsay), 4. Gas aus Bröggerit (von Brögger), und 5. eine besonders reine Probe von Heliumgas, die Ramsay aus verschiedenen Quellen gewonnen und besonders sorgfältig gereinigt hat. In den meisten Fällen wurden keine inneren Elektroden zum Leuchten bei den Röhren angebracht, sondern das verdünnte Gas wurde nur durch Induction zum Leuchten gebracht, indem Pole an der Aufsenseite des Rohres angebracht waren. Für den Uraninit speciell sind als besonders starke Linien diejenigen mit nachfolgenden Wellenlängen bemerkenswerth: 4735,1, 4658,5, 4428,1, 4424,0, 4399,0, 4378,8, 4371,0, 4348,4, 4198,6, 4189,9, 4181,5, 4157,6, 3948,2, 3642,0. In allen Gasproben sind als starke Linien zu erwähnen: 7065,1, 6678,1, 5876,0, 5015,9, 4922,6, 4713,4, 4471,5, 4386,3, 4258,8, 4012,9, 3962,3, 3890,5, 3888,5, 3885,9, 3819,4 und 3705,4. Schliefslich giebt Verfasser noch eine Zusammenstellung von denjenigen Linien (27), die wahrscheinlich identisch sind mit Linien, die in der Chromosphäre beobachtet sind. Bei manchen Proben beobachtet man, dafs gewisse Linien stark, bei anderen, dafs sie schwach erscheinen oder ganz fehlen, so dafs es Verfasser nicht für ausgeschlossen hält, dafs diese von zwei verschiedenen Elementen herrühren. *Tr.*

C. Runge und F. Paschen. Ueber das Spectrum des Heliums[2]. — Verfasser weisen darauf hin, dafs die gelbe Linie D_3 beim Cleveïtgase, die man dem Helium zuschreibt, bei grofser Dispersion deutlich doppelt erscheint. Nach der genauesten Bestimmung von Rowland liegt D_3 (vom Helium der Chromosphäre), die bisher nicht doppelt gesehen worden ist, zwischen den Componenten der Doppellinie und zwar etwas näher der stärkeren von beiden. Es ist möglich, dafs D_3 trotzdem mit der gelben Doppellinie des Cleveïtgases identisch ist, aber in der Sonne verbreitert ist, dafs ihre Trennung auch bei starker Dispersion nicht gelingt. Willkürlich liefs sich auch eine Verbreiterung der Doppellinie von den Verfassern erreichen. Sie liefsen zu diesem Zwecke in einem bei $^1/_2$ Atm. mit Cleveïtgas gefüllten

[1]) Chem. News 72, 87—89; Sill. Am. J. [3] 50, 302—308. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1895, S. 639—643.

Glasrohre zwischen Eisenelektroden den Inductionsfunken überschlagen. Bei Einschaltung einer Leydener Batterie neben den secundären Stromkreis wurde die gelbe Doppellinie verwaschen, sobald einzelne getrennt knackende Funken übergingen, wurde aber wieder scharf, sobald die Funkenentladung in Glimmentladung überging. Eine grofse Anzahl und vor Allem die hellsten Linien des Cleveïtgases gehören aller Wahrscheinlichkeit nach demselben Element an, da das Spectrum sich in eine Anzahl von Serien auflösen läfst. (Unter Serie ist eine Reihe von Linien zu verstehen, deren Intensität mit der Wellenlänge zugleich abnimmt und deren Schwingungszahlen durch die Formel $A - Bn^{-2} - Cn^{-4}$ berechnet werden können.) Nächst der gelben Doppellinie ist 4472 die stärkste, gleichfalls eine Doppellinie 4471,85 und 4471,66, die zu dem zweiten Paare der mit D_3 beginnenden Serie zählen würde. Die Differenz zwischen den Schwingungszahlen der beiden Paare ist beinahe dieselbe, wie die zwischen den ersten beiden Gliedern der Wasserstoffserie. Verfasser haben dann die nächsten Glieder berechnet und fanden an der berechneten Stelle die gesuchten Linienpaare. In fünf Serien nach der Gröfse ihres ersten Gliedes sind die Linien geordnet und gewähren ein einheitliches Bild. Sie rücken in regelmäfsig wachsenden Absätzen nach kleinerer Wellenlänge. *Tr.*

William Huggins. Solares und irdisches Helium[1]). — Runge hat die charakteristische gelbe Linie (D_3), welche aus Cleveït bereitetes Gas giebt, als Doppellinie erkannt, die nicht mit der Heliumlinie sich deckt und glaubt nicht, dafs dieses Gas Helium enthalte. Verfasser hat nun geprüft, ob die Heliumlinie des Sonnenspectrums vielleicht als Doppellinie erscheint. Dieses ist nun nicht der Fall. Bélopolsky hat nun ein Paar dunkle terrestrische Linien zu beiden Seiten der hellen Heliumlinie nachgewiesen, die ziemlich genau bei der Bestimmung der Wellenlänge mit den Messungen von Runge sich decken. Vielleicht ist das Cleveïtgas der Stoff, dem diese terrestrischen Linien des Sonnenspectrums zuzuschreiben sind. Runge constatirte bei seinen Messungen folgende Wellenlängen: 5875,883, 5875,982 (Helium), 5876,206 und Béolopolsky's Messungen ergaben 5875,8, 5876,0 (Helium) und 5876,5 (doppelt). *Tr.*

William Huggins. Helium[2]). — Verfasser hat bei besonders blauem Himmel das Sonnenspectrum beobachtet und gefunden, dafs man die Linie (D_3) doppelt sieht, wenn man dieselbe

[1]) Chem. News 71, 283. — [2]) Daselbst 72, 27.

in der Chromosphäre etwas vom Rande beobachtet. Dicht am Rande erscheinen die Doppellinien breit, so dafs der Zwischenraum zwischen denselben sehr gering wird. In den Vereinigten Staaten soll auch Hale die Sonnenlinie (D_3) als Doppellinie beobachtet haben. *Tr.*

Norman Lockyer. Ueber die Spectralanalyse der aus gewissen Mineralien entwickelten Gase[1]). — Verfasser theilt mit, dafs er bereits 18 Mineralien in dieser Hinsicht untersucht habe. Die Spectren zeigen, dafs mehrere Gase in Frage kommen. Indem Verfasser die Wellenlängen mit denjenigen der unbekannten Linien in den weifsen Sternen des Orions und in der Chromosphäre der Sonne verglich, hat er einige Linien gefunden, deren Wellenlängen coincidiren. Es steht aufser allem Zweifel, dafs diese Aehnlichkeit nicht zufällig ist. *Tr.*

A. De Forest Palmer jr. Ueber die Wellenlänge der D_3-Heliumlinie[2]). — Verfasser theilt mit, dafs er bereits 1893 die Wellenlänge der genannten Linie gemessen habe, indem er sie verglich mit den besten Normalsonnenlinien im Gesichtsfeld. Er fand hierbei als Durchschnitt 5875,939 $\pm$ 0,006. *Tr.*

L. Troost und L. Ouvrard. Ueber den Ursprung des Argons und des Heliums in aus gewissen Schwefelwässern entwickelten Gasen[3]). — Um die Frage zu entscheiden, ob Argon und Helium, die von Bouchard in den schwefelhaltigen Wässern von Cauterets nachgewiesen sind, nicht der Atmosphäre entstammen, hat Verfasser auch die aus dem Wasser der Seine und des Meeres ausgetriebenen Gase untersucht und hierbei gefunden, dafs Seine- und Meerwasser Gase liefern, die Spuren von Argon spectroskopisch erkennen lassen. Das Heliumspectrum ist bei diesen Gasen zweifelhaft. Hingegen geben die aus den schwefelhaltigen Quellen von Raillère gesammelten Gase die deutlichen Spectren von Helium und Argon, diejenigen aus den Quellen von Bois das Spectrum des Heliums. Verfasser folgert hieraus, dafs das Helium, das in den Gasen der Quellen von Cauterets enthalten ist, nicht aus der Atmosphäre stammt, sondern wahrscheinlich aus Gesteinen, durch welche diese Mineralwässer hindurchfliefsen. Man hat ja in letzter Zeit auch in verschiedenen Mineralien, wie Cleveït, Bröggerit, Orangit, Monazit u. s. w., Heliumeinschlüsse nachgewiesen. Zu dieser Arbeit des Verfassers theilt Bouchard noch mit, dafs die vermeintliche therapeutische Wirkung obiger

[1]) Compt. rend. 120, 1103—1104. — [2]) Sill. Am. J. [3] 50, 357—358. — [3]) Compt. rend. 121, 798—800.

Mineralwässer nicht der Anwesenheit von Argon bezw. Helium zuzuschreiben sei. *Tr.*

Ch. Bouchard. Ueber die Anwesenheit von Argon und Helium in gewissen Mineralwässern[1]). — In gewissen schwefelhaltigen Wässern hat man schon seit langem Gase beobachtet, die weder Sauerstoff noch Kohlensäure sein konnten und die man allgemein in Folge ihres negativen Charakters für Stickstoff hielt. Gelegentlich eines Aufenthaltes in Cauterets hat Verfasser nun solche Gase gesammelt und sie dann gemeinsam mit Troost untersucht. Das Gas wurde mit Aetzkali und Phosphorsäureanhydrid getrocknet und während 48 Stunden mit Magnesiumfäden zur Rothgluth erhitzt. Diese Fäden bedecken sich mit einer gelben Schicht, welche, der Luft ausgesetzt, weifs wird und Ammoniak entwickelt. Bringt man nun das in obiger Weise behandelte Gas in ein Plücker'sches Rohr mit Magnesiumfaden und läfst unter schwachem Druck eine elektrische Entladung durch das Rohr gehen, die im Stande ist, das Magnesium genügend zu erhitzen, so verschwinden die letzten Spuren von Stickstoff. Als die Gasreste untersucht wurden, konnten in demjenigen von Raillère Argon und Helium, in demjenigen von Bois die Linien des Heliums nachgewiesen werden, während eine dritte Probe neben Helium einen Stoff enthielt, der nicht Argon war. *Tr.*

Bouchard[2]). — Im Anschlufs an die Mittheilungen von Troost und Ouvrard[3]) über den Ursprung von Argon und Helium in den aus gewissen schwefelhaltigen Wässern entwickelten Gasen bemerkt Verfasser Folgendes. Er hat in seiner früheren Mittheilung[4]), auf die Troost und Ouvrard Bezug nehmen, schon gesagt, dafs aller Wahrscheinlichkeit nach die therapeutische Wirkung der erwähnten Mineralwässer, in denen die Anwesenheit von Argon und Helium nachgewiesen wurde, nicht auf diese Gase zurückzuführen ist. Wenn nun auch Argon und Helium in Folge ihrer inerten Eigenschaften die therapeutische Wirkung der Wässer nicht bedingen, so kann man doch nicht ohne Weiteres dasselbe sagen von mineralischen Substanzen, mit welchen sie in Verbindung getreten sind. Nach Troost's Mittheilung findet sich Helium in den Wässern, die in der Tiefe geschöpft sind. Vielleicht giebt es unter den Verbindungen des Heliums eine, selbst in geringer Menge, die eine physiologische Wirkung besitzen könnte und hinreichend löslich sein müfste. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **121**, 392—394. — [2]) Daselbst, S. 800. — [3]) Daselbst, S. 798. — [4]) Daselbst, S. 392.

Ch. Moureu. Ueber die Anwesenheit von Argon und Helium in dem N-haltigen Gase einer Quelle[1]). — Verfasser hat das Gas der Quelle von Maizières (Côte d'Or) untersucht. Dasselbe enthält ca. 2 Proc. Sauerstoff, während der Rest die negativen Eigenschaften des Stickstoffs aufweist. Dieser Rest wurde durch Erhitzen mit Lithium vom Stickstoff befreit und liefs nach der Absorption des letzteren im Plücker'schen Rohre die für das Argon und Helium charakteristischen Linien erkennen. Die Menge des vom Lithium nicht absorbirten Gasrestes betrug $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ des gesammten Gasvolumens. *Tr.*

H. Kayser. Notiz über Helium und Argon[2]). — Verfasser hat ein Gas, das in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald aufsteigt und in dem nach Fehling ca. 96 Proc. N enthalten sein sollen, auf Argon geprüft. Zu diesem Zwecke behandelte er ein Gemisch des Gases mit Sauerstoff mit dem elektrischen Funken bei Gegenwart von Kalilauge und erhielt nach Absorption des überschüssigen Sauerstoffs mittelst alkalischer Pyrogallollösung einen Gasrückstand, der nach dem Ueberfüllen in ein Geifsler'sches Rohr bei der spectroskopischen Prüfung die Linien von Argon und Helium zeigte. Die Menge des Heliums scheint nicht gering zu sein, da seine Linien so hell waren, dafs man sie photographiren konnte. Runge und Paschen haben in dem aus Cleveït und Bröggerit entwickelten Gase aufser Helium noch ein anderes Gas erkannt, das durch eine grüne Linie $\lambda = 501,6\ \mu\mu$ charakterisirt ist. Auch im Wildbader Gase ist dieses zweite Element, wenn auch in geringerer Menge, vorhanden. Interessant ist es, dafs hier in diesem Falle die erste Beobachtung vorliegt, dafs Helium direct in die Atmosphäre entweicht. Es mufs daher auch in der Atmosphäre direct enthalten sein, was sich auch bestätigt findet. *Tr.*

Ramsay. Ueber Argon und Helium. Auszug aus einem Briefe von Ramsay an Berthelot[3]). — Aus einem Meteoreisen, dessen Analyse 88,4 Proc. Fe, 10,2 Proc. Ni, 0,4 Proc. Co, 0,3 Proc. P, 0,2 Proc. C, sowie Spuren von Cu, Sn, Mn, Cl, S und SiO_2 ergeben hatte, wurde das eingeschlossene Gas untersucht, nachdem das Gas mit Sauerstoff bei Gegenwart von Aetznatron dem elektrischen Funken ausgesetzt war. Es trat Contraction ein und der Rückstand des Gases liefs bei der spectroskopischen Prüfung sowohl Argon als auch Helium erkennen. Die Dichte des Heliums,

---

[1]) Compt. rend. 121, 819—820. — [2]) Chemikerzeit. 19, 1549; Chem. News 72, 89. — [3]) Compt. rend. 121, 1049—1050.

berichtet Verfasser weiter, sei 3,88 und das Verhältnifs der specifischen Wärmen 1,66, wie beim Argon. Die Differenz zwischen den Dichten von Argon und Helium sei 16, was auch bei den Gliedern der ersten und zweiten Gruppe der Fall ist. Das Helium findet sich in den meisten Mineralien der seltenen Erden. *Tr.*

Lord Rayleigh. Ueber die Refraction und Viscosität von Argon und Helium [1]. — Indem Verfasser mehrere Wochen lang auf eine Mischung von atmosphärischer Luft und Sauerstoff den elektrischen Funken einwirken liefs, erhielt er mehr als drei Liter Argon. Durch Bestimmung der Dichte ergab sich derselbe Werth, wie man ihn bei Argon, das nach der Magnesiummethode bereitet ist, erhält. Der nach der Interferenzmethode bestimmte Lösungsindex des Argons ergab sich zu 0,961. Für den Brechungsindex von Helium, das aus Cleveït bereitet war, wurde 0,146 gefunden. Bezogen auf Luft = 1, führte die Viscosität des Argons zu der Zahl 1,21, diejenige des Heliums zu 0,96. Das Gas aus der Quelle Bath war bisher als Stickstoff erkannt worden. Da nun die Dichte dieses Gases sehr niedrig gefunden wurde, so wurde Helium in diesem Gase vermuthet, was denn auch durch die spectroskopische Untersuchung bestätigt wurde. *Tr.*

N. A. Langlet. Ueber das Atomgewicht des Heliums [2]. — Verfasser hat sich zunächst reines Helium bereitet, indem er ein 1 m langes, schwer schmelzbares Rohr, das zunächst mit einer 10 cm langen Schicht von Mangancarbonat, dann zur Hälfte mit einer Mischung aus gepulvertem Cleveït (3 Thle.) und Kaliumpyrosulfat (2 Thle.) gefüllt und schliefslich noch mit einer 10 cm langen Schicht von grobkörnigem Kupferoxyd beschickt war, erhitzte und das durch die Kohlensäure über das erhitzte Kupferoxyd getriebene Gas über 50 proc. Kalilauge auffing. Dem Gase wurden die letzten Spuren von Stickstoff, Wasserstoff und Wasser dadurch entzogen, dafs dasselbe ein langes, schwer schmelzbares Rohr passirte, das nach einander Schichten von Kupferoxyd, Phosphorpentoxyd und gepulvertem Magnesium enthielt. Kupferoxyd und Magnesium waren bis zum starken Glühen erhitzt. Das Gas wurde in einem evacuirten Ballon aufgefangen. Die Dichte dieses so erhaltenen, spectroskopisch als rein befundenen Gases ergab sich zu 0,139 (Luft = 1) oder 2,00 (H = 1). Bei der Bestimmung der specifischen Wärme ergab sich der Werth 0,140 (Luft = 1). Es müfste daher, je nachdem das Molekül aus 2 oder

[1] Chem. News 72, 223. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 10, 289—292.

1 At. besteht, das Atomgewicht 2 oder 4 sein. Aus einer Bestimmung der Geschwindigkeit des Schalls wurde das Verhältnifs der specifischen Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen zu 1,67 berechnet. Es enthält daher das Molekül nur 1 At. und ist das Atomgewicht gleich 4 zu setzen. *Tr.*

Clève. Ueber die Dichte des Heliums [1]). — Das aus Cleveït freigemachte Gas wurde von Langlet, nachdem es von Wasserstoff durch Ueberleiten über CuO und von Stickstoff mittelst metallischen Magnesiums befreit war, auf seine Dichte geprüft. Das von Argon freie, gereinigte Gas zeigte, auf Luft = 1 bezogen, die Dichte 0,139, bezogen auf H = 1, die Dichte 2,02. *Tr.*

L. Troost und L. Ouvrard. Ueber die Verbindung des Magnesiums mit Argon und mit Helium [2]). — Verfasser weisen darauf hin, dafs es unnöthig ist, mittelst erhitzten Magnesiums den Stickstoff zu beseitigen, wenn man im Stickstoffgas auf Argon und Helium prüfen will. Setzt man das fragliche Gas in einem mit einem Magnesiumfaden versehenen Plücker'schen Rohre den starken Entladungen eines Inductionsapparates aus, so wird anfangs der Stickstoff langsam absorbirt. Sobald aber der Druck vermindert wird, entsteht eine Temperaturerhöhung des Magnesiumfadens und es tritt Verdampfung ein; um den Faden bildet sich ein Metallspiegel, die Absorption des Stickstoffs vollzieht sich nun sehr rasch, das Stickstoffspectrum verschwindet und die charakteristischen Linien des Argon- und Heliumspectrums treten auf. Die Spectrumstärke läfst sich steigern, wenn man neue Mengen von Gas in das Rohr eintreten läfst und dem Strome aussetzt. Dauern die starken elektrischen Entladungen mehrere Stunden an, so vermindert sich die Intensität der Linien, während ein Vacuum entsteht. Es verbinden sich jetzt Argon und Helium unter dem fortgesetzten Einflufs starker Entladungen mit Magnesiumdampf. Im Argon zeigt Platin ähnliche Erscheinungen wie das Magnesium. *Tr.*

Bohuslav Brauner. Notiz über Gase vom Typus des Heliums und Argons [3]). — Als Verfasser Cerit für sich allein oder mit Sulfat im Vacuum erhitzte, erhielt er ein Gasgemisch, das ohne Zweifel aus Gasen vom Typus des Heliums und Argons zu bestehen scheint. Verfasser hält es ferner nicht für unmöglich, dafs Helium der Formel (H_3) und Argon der Formel (N_3) entspricht. Sollte sich hierfür der Beweis erbringen lassen, so

---

[1]) Compt. rend. 120, 1212. — [2]) Daselbst 121, 394—395. — [3]) Chem. News 71, 271.

dürften diesen beiden Gasen nachstehende Constitutionsformeln zukommen:



Als das Gas einer Pechblende von Pribram geprüft wurde, zeigte sich bei der spectroskopischen Bestimmung, dafs in einem Geifsler'schen Rohre, welches Aluminiumelektroden enthielt, bei schwachem Strome ein blauviolettes, bei stärkerem Strome ein rosa Licht auftrat, aber nie das goldgelbe, fluorescirende Glühen, welches man sonst bei der Prüfung des Heliums beobachtet. Die gelbe charakteristische Heliumlinie war jedoch wahrzunehmen. Läfst man das Geifsler'sche Rohr einige Zeit im Gange, so verschwinden erst die Heliumlinien, dann die Wasserstofflinien. Es scheint also Helium von Aluminium absorbirt zu werden. *Tr.*

Phosphor.

A. Shearer und R. R. Clapp. Verbesserungen in der Darstellung von Phosphor [1]). — Ein Gemisch von Aluminiumphosphat, Chlornatrium und Kohle wird in einem Strome von Chlorwasserstoffgas in einer Retorte erhitzt. Hierbei erfolgt zunächst die Reaction: $Al_2O_3 . P_2O_5 + 4 NaCl + 6 HCl + 3 C = Al_2Cl_6 4 NaCl + 6 H + 3 C + P_2O_5$. Bei Weifsgluth reagirt dann Phosphorpentoxyd mit Kohle unter Entwickelung von CO und Bildung von Phosphor. Letztere Reaction erfordert eine 30 stündige Erhitzung. *Op.*

Gino Pollacci. Ueber die Vertheilung des Phosphors in den vegetabilischen Geweben [2]). — Ueber den mikrochemischen Nachweis des Phosphors in den Geweben ist 1892 von A. Lilienfeld und A. Monti ein Verfahren veröffentlicht, welches darin besteht, dafs die Gewebeschnitte in eine Salpetersäure enthaltende Ammoniummolybdatlösung getaucht werden. Der in den Phosphor enthaltenden Theilen des Gewebes entstehende gelbe Niederschlag ist durch das Mikroskop nur schwierig erkennbar. Man wäscht daher den Schnitt so lange mit Wasser aus, bis Pyrogallollösung das Waschwasser nicht mehr bräunt. Legt man jetzt das Präparat in eine 20 proc. Pyrogallollösung, so wird die vorhandene Phosphormolybdänsäure reducirt und es entstehen dann gemäfs der Menge des Phosphors in den Geweben gelbbraune, braune bis schwarze

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 7636; Chem. Soc. Ind. J. 14, 386. — [2]) Boll. chim. farm. 1895, S. 10, 289; Ref.: Apoth.-Zeitg. 10, 417.

Färbungen, die man nach dem Auswaschen des Präparates mit Wasser unter dem Mikroskope beobachten kann. Da dieses Verfahren gewisse Mängel besitzt, so schlägt Pollacci nachfolgende Abänderung vor. Er behandelt die Schnitte zunächst mit Ammoniummolybdatlösung, wäscht sie mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und legt sie dann in eine Zinnchlorürlösung, welche an den phosphorhaltigen Stellen eine graue bis dunkelblaue Färbung hervorruft. Bei phosphorreichen Geweben muſs die Zinnchlorürlösung verdünnt werden, da die Färbung sonst zu intensiv wird. *Tr.*

Arthur Hauser. Beiträge zur Kenntniſs von der Phosphorwirkung [1]). — Verfasser hat zum besseren Verständniſs der Phosphorwirkung den Einfluſs des Phosphors auf Fäulniſs, Gährung, Oxydation und Verdauung geprüft. Hierbei zeigte sich, daſs Fäulniſs und Gährung durch Phosphor nicht gehemmt werden, auch ist er kein Protoplasmagift wie Chinin und die Antiseptica. Er störte weder die Verdauung durch Pepsin, noch verminderte er die Oxydation von Salicylaldehyd und Benzylalkohol im Blute, das durch eine überlebende Schweinslunge geleitet wurde. Die Bildung der Hippursäure in der Niere aus benzoësaurem Salz und Glycocoll hingegen wurde geschwächt. *Tr.*

J. W. Retgers. Einfache Darstellung von Phosphorwasserstoff [2]). — Nach Fourcroy und Vauquelin sollen sich Phosphor und freier Wasserstoff nicht vereinigen. Verfasser hat nun versucht, da er glaubte, daſs die Schmelztemperatur des Phosphors (44°) für das Zustandekommen der Reaction zu niedrig sein dürfte, ob rother Phosphor, in einer Glasröhre im Wasserstoffstrome erhitzt, Phosphorwasserstoff liefere. Der Versuch bestätigte, daſs nicht bloſs PH_3, sondern auch P_2H_4 und P_4H_2 hierbei entstehen. Verfasser empfiehlt dieses Experiment als Demonstrationsversuch. *Tr.*

A. J. J. Vandevelde. Ueber die Einwirkung einiger Gase auf rothen Phosphor in der Hitze [3]). — Retgers hat behauptet, daſs man Phosphorwasserstoff erhielte, wenn man rothen Phosphor in einem Wasserstoffstrome erhitzt. Verfasser zeigt nun, daſs die entzündlichen Gase nicht aus Phosphorwasserstoff bestehen, sondern daſs es einfach Phosphor ist, der destillirt und in Berührung mit der Luft sich entzündet. Auch wenn man den Wasserstoff

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 36, 165—168; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 999. — [2]) Naturw. Rundsch. 1895, S. 384; Ref.: Pharm. Centr.-H. 36, 633. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 400—403.

durch andere Gase ersetzt, wie N, CO_2, CO, H_2S, HCl, kann man die gleiche Erscheinung beobachten. Den festen Phosphorwasserstoff, den Retgers in dem gelben Sublimat zu erblicken glaubt, identificirt Verfasser als gewöhnlichen gelben Phosphor. *Tr.*

Tistschenko u. Zawoiko. Ueber die Wirkung des Wasserstoffs auf den rothen Phosphor[1]). — Nach der Angabe von Retgers[2]) bildet sich, wenn man trockenen Wasserstoff durch ein Glasrohr mit rothem Phosphor leitet und dasselbe erwärmt, Phosphorwasserstoff. Leitet man nämlich das Gas aus dem Rohre durch Wasser, so merkt man den Geruch des Phosphorwasserstoffs und das austretende Gas entzündet sich von selbst an der Luft, wie es der flüssige Phosphorwasserstoff thut. Aufserdem sublimirt der Phosphorwasserstoff im Rohre in Form eines gelben Ringes. — Verfasser wiederholten diese Versuche, indem sie sorgfältig gereinigten rothen Phosphor und Wasserstoff anwandten. Beim Erhitzen bis 200° spürte man den Geruch des Phosphors, bei 350° entflammte sich das Gas aus der Luft. Aufserdem sublimirte weifser Phosphor im Rohre. Wurde das aus dem Rohre austretende Gas zur Condensirung der Phosphordämpfe durch einen Kühler geleitet, so liefs sich kein Geruch von PH_3 wahrnehmen. Auch wurde keine Spur des austretenden Gases von salzsaurer Kupferchlorürlösung absorbirt. Beides läfst schliefsen, dafs unter diesen Bedingungen kein Phosphorwasserstoff entsteht. Die Entzündung der Dämpfe erfolgt, wie die Verfasser meinen, durch Entflammung des mit Phosphordämpfen gesättigten Wasserstoffs. Ganz dieselben Erscheinungen beobachtet man, wenn man statt Wasserstoff Kohlenoxyd durch das Rohr leitet. Wird aber feuchter Wasserstoff angewandt, so erfolgt, wegen der Einwirkung von Wasserdämpfen auf Phosphor, Phosphorwasserstoffbildung. *Tit.*

Th. Goldschmidt. Verfahren zur Darstellung von Alkaliphosphaten[3]). — Kalkphosphat wird mit Alkalibisulfat und Schwefelsäure bei Gegenwart von so viel Wasser behandelt, dafs auf jeden Theil Kalkphosphat wenigstens die 15fache Menge Wasser kommt. Die Reaction verläuft wie folgt: $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2NaHSO_4 = 2NaH_2PO_4 + 3CaSO_4$. Die Schwefelsäure kann auch ganz oder theilweise durch Phosphorsäure ersetzt werden. *Op.*

David Levat. Gegenwärtiger Stand der Production und des Verbrauchs von Phosphaten[4]). — Verfasser spricht zunächst von

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 185—189. — [2]) Dieser JB., S. 615. — [3]) D. R.-P. Nr. 84380. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 13, 602—616.

neuen Lagern in Florida und Tunis, von ihrer Ausgiebigkeit und weist dann auf Grund einer tabellarischen Uebersicht darauf hin, dafs diese Phosphate zum gröfsten Theil nicht nach Frankreich, sondern meist nach anderen Ländern ausgeführt werden. Verfasser kommt dann auf die phosphathaltigen Schlacken zu sprechen, die bei der Entphosphorung des Eisens nach dem Thomasverfahren entstehen. Die Entwickelung, welche diese Methode erfahren hat, wird gleichfalls durch Zahlen belegt. Es werden dann auch Belege für den Verbrauch an Phosphaten in den hauptsächlichsten Ländern und besonders für Frankreich angeführt. In einer weiteren Tabelle ist für Frankreich das Verhältnifs der natürlichen Phosphate und der Superphosphate für die Jahre 1890 bis 1894 in Bezug auf Import und Export zusammengestellt. *Tr.*

Ad. Carnot. Ueber ein Lager von Aluminium- und Kaliumphosphat, gefunden in Algerien, und über die Entstehung dieser Mineralien[1]). — Der erste Theil dieser Arbeit ist identisch mit der vom Verfasser in den Compt. rend. **121**, 151—155 gemachten Mittheilung über den gleichen Gegenstand. Im zweiten Theile führt Verfasser die Analyse des Minervits von Hérault, der von Gautier gesammelt war, an. Die physikalische Aehnlichkeit dieses Minerals mit demjenigen von Tour Combes liefs es wahrscheinlich erscheinen, dafs in ihrer Zusammensetzung grofse Analogie bestehen müsse, welche Hypothese durch die Analyse bestätigt wurde. Aus der Analyse folgt, dafs Minervit nicht ein einfaches Phosphat vom Aluminiumoxydhydrat, sondern ein hydratisches Phosphat vom Aluminium und Kalium darstellt. *Tr.*

S. Weinwurm. Ein Guanolager in Ungarn[2]). — Ein in Ungarn befindliches Guanolager, das bisher nicht ausgebeutet ist, obwohl es wohl mehrere hundert Waggons Guano liefern dürfte, giebt ein sehr feuchtes Material. Eine in feuchtem Zustande untersuchte Probe enthielt 73,80 Proc. Wasser. Die schon früher in lufttrockenem Zustande analysirte Probe zeigte folgende Zusammensetzung: 17,11 Proc. H_2O, 2,19 Proc. Gesammt-Phosphorsäure, 0,97 Proc. wasserlösliche Phosphorsäure, 8,31 Proc. Gesammt-Stickstoff und 0,62 Proc. Kali. *Tr.*

Emil Meyer. Verfahren zur trockenen Destillation von Melasseendlaugen[3]). — Eingedickte kalkfreie Melasseendlaugen werden mit einem Ueberschufs von Thonerdephosphat gemischt und hierdurch in einen Zustand versetzt, welcher ihre ungestörte

[1]) Ann. min. [9] 8, 311—320. — [2]) Chemikerzeit. 19, 2003. — [3]) D. R.-P. Nr. 81341.

Verkohlung in fortdauerndem Betriebe ermöglicht, indem Schäumen und Uebersteigen vermieden werden. Behufs Anreicherung des aus Alkalialuminatphosphat bestehenden Glührückstandes wird derselbe von Neuem für den erwähnten Zweck mit Melasse gemischt. Das in regelmäſsigem Betriebe dem Ofen entnommene Alkalialuminatphosphat wird entweder nach bekannten Methoden auf Thonerde, Kalkphosphat, Kali- und Natronphosphat u. s. w. weiter verarbeitet oder direct als Düngemittel verwendet. *Op.*

Wilhelm Bruch. Gewinnung der in städtischen Canal- und ähnlichen Abwässern enthaltenen Phosphorsäure bezw. Phosphate [1]). — Die Abwässer werden zunächst durch den Zusatz von Schlammasche vorgeklärt und dann mit Aetzkalk im Ueberschuſs gefällt. Durch die erste Behandlung wird der Phosphorsäuregehalt der Abwässer nicht beeinträchtigt, während der durch die zweite Behandlung entstandene Niederschlag beispielsweise 2 Proc. Phosphorsäure enthält. Durch Glühen und abermalige Verwendung wird dieser Niederschlag so phosphorsäurereich, daſs er ein Düngemittel darstellt. *Op.*

Eduard Bartz. Verfahren zur Darstellung von an citratlöslicher Phosphorsäure reicher Thomasschlacke [2]). — Die noch flüssige Thomasschlacke wird mit hochprocentigen Phosphoriten gemischt, die Mischung nach dem Erkalten gemahlen und dann als künstliches Düngemittel benutzt. *Op.*

A. Forschepiepe. Verfahren zur Herstellung künstlicher Thomasschlacke [3]). — 1 Thl. Hochofenschlacke von hohem Kalk- und Mangangehalt wird mit 1 Thl. eisenarmem Phosphorit und 1 Thl. Phosphorit von etwa 20 Proc. Eisengehalt niedergeschmolzen. Das erhaltene Product soll gleich der Thomasschlacke den gröſsten Theil der Phosphorsäure in citratlöslichem Zustande enthalten. *Op.*

Max Gerlach. Ueber das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure gegen absorbirende Bestandtheile des Bodens [4]). — Verfasser hat schon früher gezeigt, daſs zwischen Citratlöslichkeit und Wirksamkeit der Phosphorsäure sich eine vollständige Uebereinstimmung nicht aufstellen läſst. Es ergab sich öfters, daſs Bodenarten (besonders leichte Sandböden) relativ geringe Mengen in Citronensäure löslicher Phosphorsäure enthielten und trotzdem durch eine Superphosphatdüngung zu keiner Ertragssteigerung veranlaſst werden konnten. Verfasser hat nun neuerdings die Einwirkung einiger Bodenbestandtheile auf wasserlösliche Phosphor-

[1]) D. R.-P. Nr. 79486. — [2]) D. R.-P. Nr. 81752. — [3]) D. R.-P. Nr. 78616. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 46, 201—219.

säure geprüft und vergleicht die Versuchsergebnisse mit denjenigen, welche A. Thomson früher erhalten hat. Geprüft wurden mit Lösungen von freier Phosphorsäure, von Natriumphosphat und von Superphosphat Schichten, die aus Sand und Torf bezw. Thon, oder $MgCO_3$ oder $Al(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3$ oder $CaCO_3$ bestanden. Es ergab sich, dafs mit Salzsäure ausgekochter Thon, Torf und Sand aus den genannten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten keine Phosphorsäure absorbiren; hingegen sind $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Al(OH_3)$ und $Fe(OH)_3$ gute Absorptionsmittel. Die Menge der absorbirten Phosphorsäure steigt innerhalb 14 Stunden mit der Zeit. Am vollständigsten absorbiren $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$. Freie Phosphorsäure wird am stärksten und schnellsten absorbirt, fast ebenso schnell diejenige des Superphosphates, langsamer diejenige des Natriumsalzes. Die Untersuchungen, welche den Löslichkeitsgrad der absorbirten Phosphorsäure bezweckten, ergaben, dafs die durch $CaCO_3$ und $MgCO_3$ absorbirte Phosphorsäure verhältnifsmäfsig leicht löslich bleibt, sie löst sich selbst nach längerer Zeit noch theilweise in Wasser, vollständig in CO_2-haltigem Wasser. Die von $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ absorbirte Phosphorsäure ist sofort in reinem und CO_2-haltigem Wasser unlöslich, löst sich aber theilweise oder ganz in verdünnten Lösungen organischer Säuren. Versuche, welche die Frage entscheiden sollten: „In welche Verbindungen geht die durch die Absorptionsmittel zurückgehaltene Phosphorsäure über", führten nur zu folgendem Ergebnifs. Wirkt CO_2-haltiges Wasser auf Gemische der Sesquioxyde, deren Phosphate und Dicalciumphosphat, welche durch Einwirkung von Monocalciumphosphatlösung auf obige Absorptionsstoffe gewonnen wurden, ein, so gelingt es, sämmtlichen Kalk des Dicalciumphosphates in Lösung zu bringen, während die Phosphorsäure, an die Sesquioxyde gebunden, unlöslich zurückbleibt. Die Frage über das Verhalten der Superphosphatphosphorsäure im Boden beantwortet Verfasser dahin, dafs dieselbe allmählich in schwerer lösliche Verbindungen (Eisen- und Aluminiumphosphate) übergeführt wird. *Tr.*

E. Pollacci. Ueber die Löslichkeit der natürlichen Phosphate im Verhältnifs mit der Ernährung der Pflanzen[1]. — Aus den Untersuchungen des Verfassers über den unter der cultivirbaren Schicht stehenden Boden der Lombardei ergiebt sich die Verbreitung der Phosphate. Die gröfste Menge der nur von starken Säuren angegriffenen Verbindungen ist nicht assimilirbar

[1]) Rendic. del R. Ist. Lomb. 27, 15; Ref.: Chemikerzeit. 19, Rep. 5.

und für die Ernährung der Pflanzen nutzlos. Die Versuche des Verfassers zeigen nun, dafs der Kohlensäure ein viel gröfseres Lösungsvermögen gegenüber den Gesteinen zukommt, als man im Allgemeinen annimmt, so dafs hierdurch sich auch die Pflanze die unlöslichen Phosphate zu Nutze macht. Eisenoxydphosphat wird leicht von Wasser zersetzt, Eisenoxydulphosphat wird von CO_2-haltigem Wasser angegriffen. Auch der Sand des Tessins und von den in dem Erdboden der Lombardei zerstreuten Kieselsteinen gab an Kohlensäure enthaltendes Wasser in kurzer Zeit (vier bis sechs Stunden) Phosphorsäure ab. Die Lösung von unlöslichen und nicht assimilirbaren Mineralien wird auch durch die Eigenschaft der Wurzeln der Pflanzen, Kohlendioxyd auszudunsten, begünstigt. Nach dem Verfasser sollen die löslichen, in dem Erdboden enthaltenen Substanzen, die während des Regens in die Tiefe eindringen, während der trockenen Jahreszeit durch Capillarität zurück in die oberen Erdbodenschichten gelangen. Um die Fruchtbarkeit eines Erdbodens beurtheilen zu können, solle man nicht allein auf die cultivirbare Schicht, sondern auch auf die unmittelbar unter demselben stehenden Schichten Rücksicht nehmen. *Tr.*

Jules Joffre. Notiz über die Verwendung von Superphosphaten [1]. — Auf Grund seiner Versuche kommt Verfasser zu folgendem Resumé. Die gröfsere Wirkung der Superphosphate wird nicht allein durch eine gröfsere Ausbreitung der Phosphorsäureverbindungen in der Ackererde bedingt, sondern ist auch auf die Absorption zurückzuführen, die ein Theil der in Wasser löslichen Verbindungen der Superphosphate erfährt. *Tr.*

Fritz Schwarz. Ueber eine neue Polyphosphorsäure, $H_5P_3O_{10}$, und einige Verbindungen derselben [2]. — Aufser den drei bekannten Phosphorsäuren (Ortho, Meta und Pyro) existiren noch eine Tetraphosphorsäure, $H_6P_4O_{13}$, sowie eine Dekaphosphorsäure, $H_{12}P_{10}O_{31}$. Diese beiden Säuren reihen sich zwischen die Pyro- und Metaphosphorsäure ein. Zwischen der Pyro- und Tetraphosphorsäure ist nun eine sogenannte Triphosphorsäure denkbar, deren Salz entstehen müfste, wenn man auf 1 Mol. Metaphosphat 1 Mol. Pyrophosphat einwirken läfst, während Tetraphosphat sich durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Pyrophosphat mit 2 Mol. Metaphosphat bildet. Verfasser hat zunächst das Natriumtetraphosphat dargestellt und analysirt. Entgegen der Annahme von

[1] Bull. soc. chim. [3] 13, 698—703. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 9, 249—266.

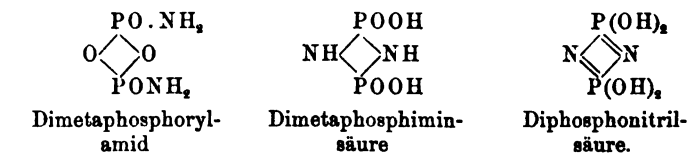
Fleitmann und Henneberg entsteht beim Erhitzen dieses Salzes auf 220° die Verbindung $Na_2H_2P_2O_7$. Dargestellt und analysirt wurden ferner noch das Baryumsalz und das Silbersalz. *Triphosphorsaure Salze.* Das Natriumsalz der Triphosphorsäure gewinnt man, wenn man eine Mischung von 100 g Pyrophosphat mit 50 bis 55 g Metaphosphat ca. 15 Minuten schmilzt, durch Umrühren mit einem Platinspatel für gute Mischung Sorge trägt, langsam erkalten läſst, die in einzelne Stücke zerschlagene Schmelze durch Stehen mit kaltem Wasser löst und die Lösung nach dem Filtriren freiwillig verdunsten läſst. Die Krystallisation beginnt dann nach zwei bis fünf Tagen. Die Mutterlauge von der ersten Krystallausscheidung enthält viel Metaphosphat. Da das Triphosphat leicht zersetzlich ist, so ist ein Pulvern und Auflösen der Schmelze in heiſsem Wasser zu vermeiden. Das Salz $5(Na_2O).3(P_2O_5)$ bildet eine weiſse Krystallkruste und scheint 16 Mol. Wasser zu enthalten. Es ist leicht löslich in Wasser und reagirt schwach alkalisch. Mit Magnesiamischung giebt es keine Fällung, Mineralsäuren verwandeln das Triphosphat schon in der Kälte in Pyrophosphat, in der Siedehitze in Orthophosphat. Zum Unterschied von der Pyrophosphorsäure giebt die Triphosphorsäure nur in ganz concentrirter Lösung Niederschläge mit gewissen Schwermetallsalzen (Ni, Co, Cu, Zn). Die aus dem Kupfersalz mittelst Schwefelwasserstoff freigemachte Säure geht in wässeriger Lösung in Pyrophosphorsäure über. Ein Kobaltnatriumphosphat, $2CoO + 3Na_2O + 3P_2O_5 + 24H_2O$, kann in Form von seidenglänzenden rosarothen Kryställchen aus mäſsig verdünnten Lösungen des Natriumsalzes dargestellt werden. Die analoge Nickelverbindung, $2NiO + 3Na_2O + 3P_2O_5 + 24H_2O$, bildet grüne seidenglänzende Krystalle. Das Kupfersalz entspricht der Formel $5CuO + 3P_2O_5 + 13H_2O$. Ein Bleisalz der Triphosphorsäure konnte nicht erhalten werden, da das Bleisalz der Tetraphosphorsäure resultirte. Auſser dem Baryumsalz, $5BaO + 3P_2O_5$, und dem Calciumsalz, $5CaO + 3P_2O_5$, wurde noch das Zinksalz, $4ZnO + Na_2O + 3P_2O_5 + 19H_2O$, dargestellt. *Tr.*

L. Ferrand. Ueber einige Thiohypophosphate [1]. — Nach der Methode von Friedel hat Verfasser die Thiohypophosphate des Zinks, Cadmiums und Nickels dargestellt. Zu diesem Zwecke werden die betreffenden Metalle mit Schwefel und Phosphor in Röhren, die in einer eisernen, mit Sand ausgefüllten Hülle eingebettet sind, erhitzt. *Zinkthiohypophosphat*, $P_2S_6Zn_2$. Entsteht, wenn man

[1] Bull. soc. chim. [3] 13, 115—117.

1,24 P, 3,84 S und 2,6 Zn 14 Stunden zur Rothgluth erhitzt. Kleine Krystalle von der Dichte 2,2, die von Salzsäure und Salpetersäure nicht angegriffen werden, der Einwirkung von Königswasser aber nicht widerstehen. *Cadmiumthiohypophosphat*, $P_2S_6Cd_2$. Man erhitzt 1,44 S, 0,465 P und 1,68 Cd 40 Stunden lang. Orangegelbe Krystalle. *Nickelthiohypophosphat*, $P_2S_6Ni_2$. Bildet sich, wenn man 3,526 g Schwefelnickel, 2,5 S und 1,21 P 12 Stunden zur Rothgluth erhitzt. Kleine, graue, hexagonale Krystalle von der Dichte 2,4. *Tr.*

H. N. Stokes. Ueber die Chlornitride des Phosphors [1]. — Der Chlorphosphorstickstoff, der 1832 von Liebig entdeckt wurde, ist wiederholter Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Gelegentlich des Studiums der Amide der Phosphorsäure hat sich nun auch Verfasser damit beschäftigt. Aus den Untersuchungen ergiebt sich, dafs der Chlorphosphorstickstoff ein Glied einer homologen Reihe von Verbindungen ist, die der allgemeinen Formel $(PNCl_2)_x$ entsprechen, d. h. Chloride der homologen Reihe von Säuren $(PNO_2H_2)_x$ darstellen. Bezüglich der Nomenclatur macht Verfasser folgende Vorschläge. Amidoorthophosphorsäure ist eine Orthophosphorsäure, in der ein Hydroxyl durch die Amidogruppe ersetzt ist, die isomere Form $P(NH)(OH)_3$ wird Orthophosphiminsäure bezeichnet, während Metaphosphiminsäure der Formel $P(NH)\lessgtr^{O}_{OH}$ entspricht.



Dimetaphosphorylamid — Dimetaphosphiminsäure — Diphosphonitrilsäure.

Entsprechend den polymeren Metaphosphorsäuren schlägt Verfasser für eine Reihe von homologen Metaphosphiminsäuren, die in mehreren Formen möglich sind, z. B. für eine Säure der Formel $P_2N_2O_4H_4$, obige Nomenclatur vor. Für die Chloride, wie $P_3N_3Cl_6$ und $P_4N_4Cl_8$, verwendet Verfasser anstatt der alten Bezeichnung von Chlorphosphorstickstoff die Namen Tri- und Tetraphosphonitrilsäurechlorid. Als Verfasser 1 Thl. Phosphorpentachlorid und 2 Thle. Chlorammon in einer tubulirten Retorte rasch erhitzte und ehe die Zersetzung halb beendigt war, das Erhitzen unterbrach, erhielt er nicht reines Triphosphonitrilsäurechlorid, sondern

[1] Amer. Chem. J. 17, 275—290.

eine Mischung von Chloriden, von welchen die Hälfte gegen kaltes Wasser ganz beständig ist. $P_3N_3Cl_6$ setzt sich als harte Kruste im Kühler ab, während, wenn man die Destillation so lange fortsetzt, als noch Substanz übergeht, man lange Nadeln erhält, die hauptsächlich aus dem Chloride $P_4N_4Cl_8$ bestehen. Dies Chlorid, $P_4N_4Cl_8$, ist auch im Destillat als Oel neben Phospham und $P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$ noch anzutreffen und wird beim Abkühlen fest. Das Destillat besteht aus Triphosphonitrilsäurechlorid mit 5 Proc. Tetraphosphonitrilsäurechlorid. Durch Benzol lassen sich beide Chloride trennen. Das Triphosphonitrilsäurechlorid erhält man nach drei- bis viermaliger Krystallisation rein, das Tetraphosphonitrilsäurechlorid verbleibt in den Mutterlaugen. $P_3N_3Cl_6$ schmilzt bei 114° (corr.), $P_4N_4Cl_8$ bei 123,5° (corr.). $P_3N_3Cl_6$ siedet bei 760 mm bei 256,5° und zeigt einen angenehmen aromatischen Geruch in Dampfform, doch sind die Dämpfe sehr gefährlich für die Schleimhäute. Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab 12,35 (berechnet 12,01). Es reagirt mit Brombenzol und Natrium in Benzollösung und liefert braune organische Substanzen. Zinkäthyl reagirt beim Erhitzen heftig mit $P_3N_3Cl_6$ und liefert eine Mischung von complexen Additionsproducten. Schüttelt man eine alkoholfreie ätherische Lösung lange Zeit mit Wasser, so entstehen Salzsäure und *Trimetaphosphiminsäure*, $P_3N_3O_6H_6$. Diese Säure giebt einige krystallinische Salze und bildet leicht Doppelsalze, z. B. $P_3N_3O_6H_3NaBa$. Als intermediäre Producte bei der Bildung obiger Säure wurden Chlorhydrine beobachtet. Theoretisch sind fünf möglich, von diesen hat Verfasser das *Triphosphonitrilsäuretetrachlorhydrin*, $P_3N_3Cl_4O_2H_2$, isolirt, welches sich bei der oben erwähnten Einwirkung von Wasser auf die ätherische Lösung des Chlorides neben unverändertem Chlorid in der Aetherlösung befindet und nach Abdunsten des Aethers vom Chlorid durch Benzol befreit wird. Das Chlorhydrin bildet ein weifses, sandiges Pulver, das aus mikroskopischen Prismen besteht. *Triphosphonitrilsäurechloramid*, $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$, bildet sich beim Schütteln der ätherischen Lösung von $P_3N_3Cl_6$ mit 10 proc. Ammoniak. Es bildet Nadeln und kann aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. *Tetraphosphonitrilsäurechlorid*, $P_4N_4Cl_8$, siedet bei 328,5°, es bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 123,5°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und hat einen weniger aromatischen Geruch als das Chlorid, $P_3N_3Cl_6$. In ätherischer Lösung mit Wasser lange geschüttelt, liefert es Chlorhydrine, die im Aether gelöst bleiben, und *Tetrametaphosphiminsäure*, $P_4N_4O_8H_8 + 2H_2O$. Aufser den beiden erwähnten Chloriden

bildet sich noch ein öliges Chlorid, dessen Analyse zu der Formel $(PNCl_2)_x$ führte. *Tr.*

H. N. Stokes. Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen[1]). — Verfasser hat Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$, der zuerst von Liebig dargestellt worden ist, eingehender untersucht und gefunden, dafs bei seiner Darstellung, d. h. Destillation eines Gemenges von Phosphorpentachlorid mit Salmiak, noch mindestens zwei andere Verbindungen derselben empirischen Zusammensetzung entstehen. Die eine von diesen beiden Verbindungen zeigt hohes Krystallisationsvermögen, sie krystallisirt in Prismen, die bei 123,5° schmelzen und bei 328,5° sieden und entspricht der Formel $P_4N_4Cl_8$. Zum Unterschied von dem Körper $P_3N_3Cl_6$ ist sie mit Wasserdampf nur wenig flüchtig, beide Körper lassen sich hierdurch partiell trennen, eine endgültige Reinigung erlangt man jedoch erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol. Die Ausbeute des Körpers $P_4N_4Cl_8$ ist nicht gröfser als $^3/_4$ Proc. des angewandten PCl_5. Von kochendem Wasser, Säuren oder wässerigen Alkalien wird weder $P_3N_3Cl_6$ noch $P_4N_4Cl_8$ angegriffen. Schüttelt man jedoch die ätherische Lösung von $P_4N_4Cl_8$ mehrere Stunden lang mit Wasser, so entstehen zuerst krystallinische Chlorhydrine, die in Aether gelöst bleiben und man erhält schliefslich die *Tetrametaphosphiminsäure*, $P_4N_4O_8H_8 + 2H_2O$. Diese Säure ist in Wasser schwer löslich und sehr beständig, vier- und achtbasisch und liefert drei Reihen von Salzen, von denen ein Viertel, die Hälfte und der ganze Wasserstoff durch Metall ersetzt sind. Die Säure ist sehr energisch und zerlegt lösliche Nitrate, Chloride und Sulfate. Vielleicht ist ihre Formel $[PN(OH_2)]_4$ oder $[(PO)(NH)(OH)]_4$. Behandelt man $P_3N_3Cl_6$ mit Wasser, wie oben erwähnt, so entsteht zunächst ein krystallinisches Chlorhydrin, $P_3N_3Cl_4O_2H_2$, das sich in Wasser unter Bildung der *Trimetaphosphiminsäure*, $P_3N_3O_6H_6$, löst. Letztgenannte Säure ist drei- und sechsbasisch, aufserordentlich wasserlöslich und bildet einige gut krystallisirende Salze. Die Verbindungen $P_3N_3Cl_6$ und $P_4N_4Cl_8$ sind als Chloride der Tri- und Tetrametaphosphiminsäure zu betrachten. Schüttelt man eine ätherische Lösung von $P_3N_3Cl_6$ mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich das krystallinische Chloramid, $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$. Neben den oben erwähnten beiden Chlorphosphorstickstoffen bildet sich bei der Destillation von PCl_5 und NH_4Cl noch ein Oel von der Zusammensetzung $(PNCl_2)_x$, das, mit Wasser in obiger Weise

[1]) Ber. 28, 437—439.

behandelt, eine mäfsig lösliche, krystallisirende Metaphosphiminsäure bildet. Auch noch andere Chlorphosphorstickstoffe scheinen sich bei der Destillation zu bilden, doch sind diese viel leichter angreifbar für Wasser, als die oben genannten. *Tr.*

Arsen. Antimon. Wismuth. Vanadium.

W. Whitehead und C. Gelstharp. Verbesserungen bezüglich der Abscheidung von Arsen, Antimon, Wismuth und anderen Metallen aus Salzsäure, Vitriolöl oder Schwefelsäure und anderen sauren Lösungen und der hierfür angewandten Apparate[1]). — Es wird eine besondere Anordnung der Apparate zur Fällung der Metalle durch Schwefelwasserstoff beschrieben. Statt reinen Schwefelwasserstoffs kann man das Gas benutzen, welches aus der beim Behandeln von Sodarückständen mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit durch Zersetzung mit Säuren gewonnen wird. *Op.*

A. J. J. Vandevelde. Affinitäten des molekularen Wasserstoffs in der Hitze. Einwirkung auf Arsen und Antimon[2]). — Retgers hat behauptet, dafs Arsen sich mit Wasserstoff unter dem Einflufs der Hitze direct vereinige, und dafs die braunen Flecken, die bei der Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffs durch Hitze auf Porcellan oder in der Glasröhre entstehen, nicht aus Arsen, sondern aus festem Arsenwasserstoff bestehen. Verfasser hat nun die directe Vereinigung des Wasserstoffs mit Arsen in der Wärme geprüft, konnte jedoch eine solche nicht nachweisen. Die braunen Flecken sind einfach eine allotrope Modification des Arsens, nicht eine Arsenverbindung. In Folge seiner Affinitäten vereinigt sich das Arsen nicht direct mit dem Wasserstoff, Molekül mit Molekül unter dem Einflufs der Wärme. Entsprechende Versuche beim Antimon ergaben, dafs auch Antimon in der Wärme sich nicht mit Wasserstoff verbindet, dafs es aber in einem inerten Gasstrome flüchtig ist. *Tr.*

W. Spring. Ueber ein Hydrat des Arsentrisulfids und seine Zersetzung durch Druck[3]). — Wie früher Verfasser schon in Gemeinschaft mit van't Hoff gezeigt hat, ist bei zusammengesetzten Körpern durch Druck eine Zersetzung nachweisbar, wenn deren specifisches Volumen gröfser ist als die Summe der Volume ihrer Bestandtheile. So zersetzt sich Cupricalciumacetat in Kupfer-

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 18940; Chem. Soc. Ind. J. 14, 865. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 30, 78—96. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 185—188; Belg. Acad. Bull. [3] 30, 78—96.

acetat, Calciumacetat und Wasser, wenn man das Doppelsalz bei 40° einem genügenden Druck unterwirft. Als neues Beispiel führt Verfasser die Thatsache an, dafs das *Hydrat vom Arsentrisulfid*, $As_2S_3 + 6H_2O$, sich durch Druck in Wasser und Auripigment zersetzt. Zu genanntem Hydrat gelangt man, wenn man eine Lösung von Arsentrichlorid in Wasser bei Gegenwart einer genügenden Menge Salzsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt und den erhaltenen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrome, dessen relative Feuchtigkeit oder Sättigungsgrad ungefähr 70 Proc. beträgt, trocknet. Das obiger Formel entsprechende Hydrat ist von etwas hellerer Farbe als die wasserfreie Verbindung As_2S_3, bildet ein sehr leicht stäubendes Pulver, dessen Dichte bei 25,6° 1,8806 beträgt. Hieraus berechnet sich das spec. Vol. $V = 53,174$. Berechnet man nun das specifische Volumen der Summe As_2S_3 und $6H_2O$, so erhält man für 25,6° die Zahl 50,626, d. h. ein Gemisch von $6H_2O$ und As_2S_3 nimmt weniger Raum ein als die Verbindung dieser Körper. Auf Grund dieser Thatsachen mufs daher das Hydrat durch Druck sich zersetzen, und zwar erfolgt diese Zersetzung in As_2S_3 und Wasser in wenigen Augenblicken bei 6000 bis 7000 Atm. Druck. *Tr.*

Ludwig Vanino. Arsenige Säure und Kaliumpermanganat[1]. — Verfasser zeigt, dafs man arsenige Säure bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat titriren kann. Es bedarf hierzu gewisser Vorsichtsmafsregeln. Die Titration nimmt man bei 70° vor. Im Anfange tritt dann rasche Entfärbung der Permanganatlösung ein, später erst nach einigem Erhitzen. Der Endpunkt läfst sich trotz eintretender Braunfärbung bei einiger Uebung leicht erkennen, da der geringste Ueberschufs von Permanganat eine violette Rothfärbung erzeugt. Um auch dem ungeübten Auge die Endreaction zu erleichtern, schlägt Verfasser vor, zunächst einen Ueberschufs von Permanganatlösung anzuwenden und dann den Ueberschufs mit eingestellter Wasserstoffsuperoxydlösung zurückzutitriren. Für beide Arbeitsmethoden giebt Verfasser Beleganalysen, die zufriedenstellende Resultate aufweisen. *Tr.*

G. G. Henderson u. A. R. Ewing. Einwirkung von gewissen sauren Oxyden auf Salze von Hydroxysäuren. Metalltartrarsenite[2]. — Verfasser haben mehrere Verbindungen vom Typus des Brechweinsteins, bei denen Arsen an Stelle des Antimons getreten ist, dargestellt. Arsenige Säure löst sich leicht

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 426—431. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 102—108.

in heifsen Lösungen von saurem Natriumtartrat. Engt man diese Lösung ein, so scheiden sich beim Abkühlen Krystalle von *Natriumtartrarsenit*, $AsO.Na.C_4H_4O_6 + 2^1/_2 H_2O$, ab. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt sauer; neutralisirt man mit Soda, so fällt arsenige Säure aus und Natriumtartrat bleibt in Lösung. Das entsprechende *Ammoniumsalz*, $AsO(NH_4)C_4H_4O_6 + ^1/_2 H_2O$, ist bereits von Mitscherlich beschrieben. Das *Kaliumtartrarsenit*, $AsO.K.C_4H_4O_6 + H_2O$, ist schwieriger zu bereiten, da es in wässeriger Lösung sehr unbeständig ist. Es bildet ein fein krystallinisches, weifses Pulver bezw. lange seidenglänzende Nadeln. Das gut charakterisirte *Baryumtartrarsenit*, $Ba(AsOC_4H_4O_6)_2 + H_2O$, entsteht auf Zusatz von einer concentrirten Chlorbaryumlösung zu der Lösung des Natriumsalzes als schwerer, weifser, krystallinischer Niederschlag. Analog gewinnt man bei Anwendung von concentrirten Salzlösungen das *Strontiumtartrarsenit*, $Sr(AsOC_4H_4O_6)_2 + H_2O$, in kleinen, transparenten Krystallen. Das *Calciumsalz* entsteht aus Calciumacetat und Natriumtartrarsenit und bildet Nadeln, die zu federartigen Gruppen vereinigt sind. Natriumtartrarseniat giebt mit Schwermetallsalzen keine einheitlichen Producte. Es scheint, als wenn die *tartrarsenige Säure*, $OHAsC_4H_4O_6$, in der wässerigen Lösung, die man durch Zersetzen des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält, enthalten ist, vorausgesetzt, dafs die Lösung nicht zu concentrirt ist. Auch beim Erwärmen auf 60 bis 70° oder auf Zusatz von Alkohol oder Mineralsäure tritt Zersetzung ein. Die tartrarsenige Säure entspricht entweder der Formel $\begin{matrix} COOH.CHO \\ COOH.CHO \end{matrix}{>}AsOH$ oder sie ist als ätherartiges Derivat der Weinsäure anzusehen gemäfs der Formel $COOH.CHO(AsO).CH(OH)COOH$. *Tr.*

George G. Henderson u. David Prentice. Die Einwirkung von gewissen sauren Oxyden auf Salze von Hydroxysäuren [1]. — Im Anschlufs an die erste Mittheilung über diesen Gegenstand haben Verfasser jetzt das Verhalten von arseniger und antimoniger Säure gegen Salze der Citronensäure, der Aepfelsäure, Milchsäure und Schleimsäure untersucht. Trägt man überschüssiges Antimonoxyd nach und nach in eine wässerige Lösung von primärem Kaliumcitrat ein, filtrirt die Lösung nach dem Erhitzen, engt sie auf dem Wasserbade ein und mischt mit ungefähr 3 Vol. Alkohol, so erhält man eine amorphe weifse Fällung, die nach mehr-

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1030—1040.

ständigem Stehen krystallinisch wird. Das nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Salz bildet kleine farblose Nadeln von der Formel $SbOK_3(C_6H_6O_7)_2 + 2H_2O$. Das entsprechende Natriumsalz erhält man als Pulver, das aus kleinen Nadeln besteht und der Formel $SbONa_3(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$ entspricht. Für das Ammoniumsalz, welches farblose Prismen darstellt, ergab sich die Formel $SbO(NH_4)_3(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$, während das Baryumsalz der Formel $SbOBa_3(C_6H_6O_7)_3 + 10H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist. Die aus dem Baryumsalz isolirte freie Säure bildet kleine farblose Platten von der Formel $OH.Sb.(C_6H_7O_7)_2$. In analoger Weise erhält man aus primärem Alkalicitrat und arseniger Säure die folgenden Salze: $AsOK_3(C_6H_6O_7)_2 + 4^1/_2H_2O$. Prismatische Krystalle; $AsONa_3(C_6H_6O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$. Farblose Platten; $AsO(NH_4)_3(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Aus primärem äpfelsaurem Kalium und antimoniger Säure gewinnt man das Salz $(SbO)_3K_4(C_4H_5O_5)_6 + 3H_2O$. Kurze farblose Prismen. Mittelst arseniger Säure konnte kein entsprechendes Salz erhalten werden. Desgleichen gelang es den Verfassern nicht, entsprechende Arsen- oder Antimonverbindungen der Milchsäure zu isoliren. Aus antimoniger Säure und primärem Salz der Schleimsäure wurde das Salz $2SbOKC_6H_8O_8.KC_6H_9O_8 + 6H_2O$ als weifses, fein krystallinisches Pulver erhalten. Das entsprechende, mittelst arseniger Säure bereitete Kaliumsalz ist nicht beständig und zersetzt sich beim Abdunsten der wässerigen Lösung. *Tr.*

A. Stavenhagen. Beiträge zur Kenntnifs der Arsenite[1]). — Verfasser hat die in der Literatur zerstreuten Angaben über die Darstellung und Zusammensetzung der Arsenite controlirt und auch ergänzt. In einer tabellarischen Uebersicht sind die bereits bekannten Salze sowie die vom Verfasser neu dargestellten Salze zusammengestellt. Im Nachstehenden sei eine kurze Beschreibung dieser Salze gegeben. *Kaliumorthoarsenit*, K_3AsO_3. Das bisher noch nicht bekannte Salz erhielt Verfasser durch längeres Digeriren von fein gepulverter arseniger Säure mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (1:6). Die schliefslich resultirende, am Boden befindliche syrupöse Flüssigkeit wird wiederholt mit Alkohol ausgeschüttelt und mit solchem überschichtet, an einem mäfsig warmen Orte der Krystallisation überlassen. Nach zwei Tagen waren kleine sternförmig gruppirte Nadeln ausgeschieden. Auch aus orthoarsenigsaurem Baryum und Kaliumsulfat kann man das Salz erhalten. *Kaliummetaarsenit*, $KAsO_2$, ist bereits von Pasteur

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 1—42.

beschrieben, konnte aber weder von Filhol noch vom Verfasser rein erhalten werden. Das gleichfalls von Pasteur beschriebene *Kaliumpyroarsenit*, $K_4As_2O_5 + 6H_2O$, erhielt Verfasser als weifsen amorphen Niederschlag durch Wechselzersetzung des von Stein dargestellten Baryumpyroarsenits, $Ba_2As_2O_5 + 4H_2O$ mit K_2SO_4. Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften des Salzes $K_2As_4O_7 + 2H_2O$ fand Verfasser die Angaben Pasteur's bestätigt. Das von Bloxam beschriebene Salz $K_4As_6O_{11} + 3H_2O$ konnte Verfasser nicht erhalten. *Natriumorthoarsenit*, Na_3AsO_3 (?). Analog dem Kaliumsalz erzeugt, bildet dasselbe ein amorphes weifses Pulver, dessen Zusammensetzung annähernd obiger Formel entspricht. Bei den von Pasteur dargestellten Salzen, *Natriummetaarsenit*, $NaAsO_2$ (?), und *Natriumpyroarsenit*, $Na_4As_2O_5$ (?), konnte die von dem genannten Forscher gegebene Zusammensetzung dieser Salze mit Sicherheit nicht festgestellt werden. *Ammoniumorthoarsenit*, $(NH_4)_3AsO_3$ (?), analog dem Kaliumsalze dargestellt, konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Beim *Ammoniummetaarsenit*, NH_4AsO_2 (?), und *Ammoniumpyroarsenit*, $(NH_4)_4As_2O_5$ (?), konnte Verfasser die Zusammensetzung mit Sicherheit nicht ermitteln. Bestätigt fand Verfasser die von Kühn aufgestellte Formel für das *Calciumorthoarsenit*, $Ca_3As_2O_6$, sowie für die von Simon dargestellten Salze: *Calciummetaarsenit*, $Ca(AsO_2)_2$, und *Calciumpyroarsenit*, $Ca_2As_2O_5$. Das von Stein und Wach beschriebene Salz $Ca_3As_4O_9 + 3H_2O$ konnte nicht isolirt werden. *Strontiumorthoarsenit*, $Sr_3As_2O_6$ (?), war nicht einheitlich zusammengesetzt. Das von Stein beschriebene *Strontiummetaarsenit*, $Sr(AsO_2)_2 + 4H_2O$, erhielt Verfasser nicht. Das *Strontiumpyroarsenit*, $Sr_2As_2O_5 + 2H_2O$, bildet einen weifsen, flockigen Niederschlag. *Baryumorthoarsenit*, $Ba_3As_2O_6$, aus Kaliumorthoarsenit und Chlorbaryum erhalten, bildet ein weifses amorphes Pulver. Die Angaben über *Baryummetaarsenit*, $Ba(AsO_2)_2$, von Filhol und über *Baryumpyroarsenit*, $Ba_2As_2O_5 + 2H_2O$, fand Verfasser bestätigt. Das von Stein beschriebene *Magnesiumorthoarsenit*, $Mg_3As_2O_6$, konnte vom Verfasser rein nur unter Einhaltung einer ganz bestimmten Vorschrift gewonnen werden. Aus Baryumpyroarsenit und Magnesiumsulfat stellte Verfasser das von Bloxam schon beschriebene *Magnesiumpyroarsenit*, $Mg_2As_2O_5 + 4H_2O$, dar, für das gleichfalls von Bloxam dargestellte *Zinkorthoarsenit*, $Zn_3As_2O_6$, bestätigten sich die Angaben. Neu dargestellt sind vom Verfasser: *Cadmiumorthoarsenit*, $Cd_3As_2O_6$, sowie das von Berzelius und Limon bereits erwähnte *Mercuroorthoarsenit*, Hg_3AsO_3, und das *Mercuriorthoarsenit*, $Hg_3As_2O_6$ (?).

Das Cadmiumsalz bildet einen weifsen, das Quecksilberoxydulsalz einen gelblich weifsen und das Quecksilberoxydsalz einen dicken, weifsen, flockigen Niederschlag. Ein von Bloxam beschriebenes Salz, $CuHAsO_3$, konnte nicht erhalten werden. Neu dargestellt wurden *Cupriorthoarsenit*, $Cu_3As_2O_6$ (?), gelbgrüner Niederschlag, sowie *Cuprimetaarsenit*, $Cu(AsO_2)_2 + 2H_2O$, hellgrüner amorpher Niederschag. Die Angaben über *Silberorthoarsenit*, Ag_3AsO_3, von Pasteur stimmen, das gleichfalls von Pasteur beschriebene *Silberpyroarsenit*, $Ag_4As_2O_5$, konnte nicht rein erhalten werden, während das von Girard angegebene Salz, $Ag_6As_4O_9$, überhaupt nicht erhalten wurde. Neu dargestellt sind ferner *Auriorthoarsenit*, $AuAsO_3 + H_2O$, hell braungelber Niederschlag; *Thalloorthoarsenit*, Tl_3AsO_3, gelbrothe Nädelchen; *Stannoorthoarsenit*, $Sn_3(AsO_3)_2 + 2H_2O$, amorpher weifser Niederschlag, und *Stanniorthoarsenit*, $Sn_3(AsO_3)_4 + 5^1/_2 H_2O$ (?), schneeweifser flockiger Niederschlag. Bestätigt fand Verfasser die Zusammensetzung des von Kühn u. Streng beschriebenen *Bleiorthoarsenits*, $Pb_3(AsO_3)_2 + H_2O$, sowie des von Berzelius dargestellten *Bleimetaarsenits*, $PbAs_2O_4$, und des *Bleipyroarsenits*, $Pb_2As_2O_5$. *Wismuthorthoarsenit*, $BiAsO_3 + 5H_2O$, bildet einen weifsen Niederschlag. Das von Neville beschriebene Chromarsenit konnte nicht erhalten werden, für *Manganorthoarsenit* ergab sich die Formel $Mn_3(AsO_3)_2 + 3H_2O$, hellbraunes Pulver; das *saure Manganpyroarsenit* von Stein, $Mn_3H_2As_4O_{10} + 4H_2O$, wurde nicht rein erhalten. *Kobaltorthoarsenit*, $Co_3(AsO_3)_2 + 4H_2O$, bildet einen hellrothen Körper, *Kobaltpyroarsenit* von Girard, $Co_2As_2O_5$, fand Verfasser in der Zusammensetzung bestätigt, während er die von Girard beschriebene Verbindung $Co_3As_4O_9 + 4H_2O$ nicht erhielt. Nicht rein erhielt er ferner die gleichfalls von Girard angegebene Verbindung von *Nickelpyroarsenit*, $Ni_2As_2O_5$. *Platinorthoarsenit*, $Pt_3(AsO_3)_4$, bildet einen hellgelben Niederschlag. *Tr.*

Hj. Sjögren u. R. Mauzelius. Retzian, ein neues Arseniat von den Mofsgruben bei Nordmark[1]. — In der Magneteisengrube zu Mofs findet sich zusammen mit anderen wasserhaltigen arsensauren Mangansalzen ein neues rhombisches Manganarseniat, welches nach dem schwedischen Naturforscher A. J. Retzian benannt worden ist. Seine Krystalle sind 2 bis 3 mm lang, es besitzt nufs-chokoladenbraune Farbe, sein Strich ist lichtbraun, die Härte 4, das spec. Gew. 4,15. Die Analyse ergab 24,2 As_2O_5,

[1]) Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 2, 80; Ref.: Chemikerzeit. 19, Rep. 315.

0,2 PbO, 1,7 FeO, 30,2 MnO, 19,2 CaO, 2,7 MgO, 0,5 SiO_2, 8,4 H_2O, 4,3 Unlösliches und 10,3 nicht Identificirtes. *Tr.*

Le Roy W. McCay. Ueber Natriumsulfarseniat[1]). — Das von Berzelius entdeckte und von Rammelsberg untersuchte Salz soll der Formel $2(Na_3AsS_4) + 15H_2O$ entsprechen. Eine gleiche Annahme macht auch Fresenius, der das Salz dargestellt, aber nicht analysirt hat. Verfasser hat nun das Salz in folgender Weise bereitet. Arsensaures Natron ($Na_2HAsO_4 + 12H_2O$) wurde in wenig Wasser gelöst und mit reinem Aetznatron deutlich alkalisch gemacht. Man bringt dann die Lösung in eine Flasche, füllt mit kaltem, frisch ausgekochtem Wasser bis fast zum Halse auf und leitet sechs Stunden lang einen raschen Schwefelwasserstoffstrom in die Lösung. Man erhitzt dann die verschlossene Flasche eine Stunde lang im Wasserbade und gieſst nach vollständigem Erkalten die Flüssigkeit in absoluten Alkohol. Man sammelt die erhaltenen Krystalle, wäscht sie mit absolutem Alkohol nach und trocknet sie. Die Analyse dieser so gewonnenen Krystalle ergab Resultate, die der Formel $Na_3AsS_4 + 8H_2O$ entsprechen, womit die obige Formel als unrichtig erkannt wurde. Nilson ist der Meinung, daſs unter den Zersetzungsproducten, die man beim Versetzen einer kalten verdünnten Natriumsulfarseniatlösung mit Salzsäure erhält, sich auch H_3AsS_4, die Orthosulfarsensäure, befinden dürfte. Verfasser hat nun diese Frage experimentell geprüft und kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebniſs, daſs die Zersetzung einfach nur im Sinne der nachstehenden Gleichung verläuft: $2Na_3AsS_4 + 6HCl = 6NaCl + As_2S_5 + 3H_2S$, und daſs kein Beweis für die Existenz freier Orthosulfarsensäure vorhanden ist. *Tr.*

Emerich Szarvasy. Ueber neue arsen-selen- und arsen-selen-schwefelhaltige Verbindungen[2]). — Verfasser hat zunächst *Arsenpentaselenid*, As_2Se_5, dargestellt, indem er die Bestandtheile in der Formel entsprechenden Mengen (mit geringem Selenüberschuſs) in einer mit Stickstoff gefüllten zugeschmolzenen Kaliröhre auf ca. 400° erhitzte und die hierbei resultirende leicht bewegliche schwarze Schmelze vom beigemengten Selen durch Vacuumdestillation reinigte. Um zu ganz reinem As_2Se_5 zu gelangen, muſs die Destillation mehrmals wiederholt werden. Das Arsenpentaselenid ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; Säuren greifen es nur langsam an, Alkalihydrate und -sulfhydrate lösen es. Das Pentaselenid läſst sich auch aus Natriumselenoarseniat

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 725—730. — [2]) Ber. 28, 2654—2661.

durch Säuren darstellen: $2Na_3AsSe_4 + 6HCl = 6NaCl + As_2Se_5 + 3H_2S$. Die Dampfdichtebestimmung läfst schliefsen, dafs das Pentaselenid bei höherer Temperatur (750 bis 800°) wahrscheinlich in As_2Se_3 und Se_2 zerfällt, bei 1050 bis 1100° scheint ein weiterer Zerfall des As_2Se_3 in As_2Se und Se_2 einzutreten. *Natriummonoselenarseniat*, $Na_3AsO_3Se + 12H_2O$. Dasselbe bildet sich neben Natriumselenoarseniat, wenn man 5 bis 8 g Pentaselenid (As_2Se_5) unter Erwärmen in ca. 100 ccm 20- bis 25 proc. Natronlauge löst, hierzu so viel Methylalkohol giebt, dafs die entstehende Trübung eben verschwindet und dann die Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre stehen läfst. Nach längerem Stehen scheiden sich farblose prismatische bezw. nadelförmige Krystalle des Natriummonoselenarseniats neben den rubinrothen Krystallen des Natriumselenoarseniats ab. Durch fractionirte Krystallisation lassen sich die beiden Salze trennen. Hinsichtlich der Constitution ist das Natriummonoselenarseniat als arsensaures Natrium aufzufassen, in dem ein Sauerstoffatom durch Selen vertreten ist: $SeAs(ONa)_3$. Das *Natriumselenoarseniat*, $SeAs(SeNa)_3 + 9H_2O$, bildet rubinrothe nadelförmige Krystalle, die an der Luft unter Krystallwasserverlust undurchsichtig werden. Charakteristisch für dieses Salz ist, dafs es, krystallwasserfrei, auf 95 bis 100° erhitzt, Sauerstoff bindet, bis es schliefslich ein constantes Gewicht erlangt hat. *Arsentriselendisulfid*, $As_2Se_3S_2$, erhält man, wenn man Arsendisulfid und Selen im Verhältnifs $As_2S_2 : 3Se$ in einer mit Stickstoff gefüllten Glasröhre zusammenschmilzt und das Product durch mehrmalige Vacuumdestillation reinigt. Das Arsentriselendisulfid bildet einen schwarzen, lebhaft glänzenden Körper, der in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, im Alkalihydrat bezw. -sulfhydrat jedoch sich löst. *Arsendiselentrisulfid*, $As_2Se_2S_3$. Wird dem vorigen Producte analog aus Arsentrisulfid und Selen gewonnen und unterscheidet sich im Aussehen nur wenig von Arsentriselendisulfid. In Alkalihydrat bezw. -sulfhydrat löst sich die Verbindung. *Tr.*

A. Clever und W. Muthmann. Zur Kenntnifs der Verbindungen des Selens mit dem Arsen [1]. — Trägt man in 10 g möglichst concentrirter Kalilauge unter Kühlung allmählich 5 g Arsenpentaselenid ein und filtrirt dann durch angefeuchtete Watte in ca. 300 ccm absoluten Alkohol, so erhält man, wenn durch längeres Stehen an einem kühlen Orte Krystallisation eingetreten ist, *Kaliumoxyselenoarseniat*, $K_6As_2Se_5O_3 + 10H_2O$, in Form von

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 10, 117—147.

schön orangeroth gefärbten, verfilzten Nädelchen. Dieselben sind sehr unbeständig und liefern mit Säuren sofort einen braunen bis braunrothen Körper, der sich als Arsenpentaselenid erwies. Das zur Darstellung des genannten Salzes verwendete Pentaselenid wurde durch Zusammenschmelzen von Arsen (15 g) und Selen (39,5 g) bereitet. *Arsenpentaselenid*, As_2Se_5. Das auf nassem Wege, durch Zersetzen des obigen Salzes mit Säure gewonnene Pentaselenid bildet ein zartes rothbraunes Pulver, welches in Wasser, Alkohol u. s. w. unlöslich ist, sich jedoch in Alkalien und Ammoniak löst. Kocht man eine Auflösung von 3 g Kalihydrat in 8 ccm Wasser einige Zeit mit 5 g Selen, fügt dann 11 g Arsenpentaselenid hinzu und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers circa zehn Minuten, so scheidet die vollkommen abgekühlte und in 200 ccm absoluten Alkohol filtrirte Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen eine aus drei verschiedenen Krystallisationen bestehende Masse ab. Giefst man den Alkohol ab, giebt möglichst wenig Wasser dazu und giefst nach dem Umschwenken auf einen Thonteller aus, so erhält man *Kaliummetaselenoarseniat*, $KAsSe + 2H_2O$. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heifsem Wasser; doch sind verdünnte Lösungen nur von geringer Haltbarkeit. *Kaliumsulfoselenoarseniat*, $3K_2S . As_2Se_5 + 12H_2O$, gewinnt man, wenn die durch Erwärmen von Kalisulfid und Pentaselenid bereitete Lösung in viel Alkohol filtrirt wird. Das Salz bildet orangerothe kleine Nadeln, die gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. *Natriumoxyselenoarseniat*, $3Na_2Se . 3Na_2O . 2As_2O_5 + 50H_2O$. Wird analog der Kaliumverbindung aus Arsenpentaselenid und Natronlauge erhalten. Es entsteht allerdings hierbei ein Natriummonoselenid, doch bleibt selbiges auf dem Filter zurück, wenn man die alkalische Auflösung von Arsenpentaselenid in Weingeist filtrirt. Das Natriumoxyselenoarseniat bildet weifse lang gestreckte Prismen. *Natriumselenoarsenit*, $Na_3AsSe_3 + 9H_2O$, bildet sich neben anderen Producten aus Selennatrium und Arsenpentaselenid. Das Salz bildet schöne rubinrothe Krystalle, mufs jedoch von den Nebenproducten mechanisch getrennt werden. *Natriumsulfoselenoarseniat*, $3Na_2S . As_2Se_5 + 18H_2O$, entsteht durch Eintragen von Arsenpentaselenid in eine Natriumsulfidlösung und Eingiefsen der abgekühlten und filtrirten Lösung in Weingeist. Goldgelbe lange Nadeln. Eine dem Kaliumsalze analoge Ammoniumsulfoselenverbindung darzustellen, gelang den Verfassern nicht. Ein *Kaliumtriselenid*, $K_2Se_3 + 2H_2O$, erhielten die Verfasser als Abscheidung von braunen Nädelchen aus Selenkalium

und in Alkali gelöster Arsensäure. Wie oben bereits erwähnt, bildet sich ein *Natriummonoselenid*, wenn man Arsenpentaselenid mit Natronlauge behandelt. Das äufserst schwierig zu isolirende Hydrat, $Na_2Se + 10H_2O$, bildet in Natronlauge unlösliche Nadeln von sehr geringer Beständigkeit. *Tr.*

F. Swarts. Ueber Antimonfluorchlorid[1]. — Eine solche Verbindung von der Formel $SbCl_3Fl_2$ erhielt Verfasser, als er Antimontrifluorid auf Antimonpentachlorid reagiren liefs. In Folge einer secundären Reaction des Antimonpentachlorids auf das zunächst wohl gebildete $SbCl_2Fl_3$ kann man sich die obige Verbindung entstanden denken: $2SbCl_2Fl_3 + SbCl_3 + Cl_2 = 3SbCl_3Fl_2$. Es mufste sonach auch dasselbe Product sich bilden, wenn man 2 Mol. Antimontrifluorid auf 1 Mol. Antimonpentachlorid bei Gegenwart von überschüssigem Chlor reagiren läfst: $2SbFl_3 + SbCl_5 + Cl_2 = 3SbCl_3Fl_2$. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Das Antimonfluorchlorid ist ein weifser Körper, zuweilen leicht gelb gefärbt, an der Luft dichte Dämpfe verbreitend. Es verkohlt Papier und greift in der Kälte das Glas nur schwach an, schmilzt bei 55° zu einer farblosen Flüssigkeit, die leicht überschmolzen bleibt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüchtig, es siedet nicht ohne Zersetzung, indem es in Chlor, Antimonpentachlorid und Antimontrifluorid zerfällt. Mit kaltem Wasser zeigt das Antimonfluorchlorid eine bemerkbare Temperaturerhöhung, ohne dafs wesentliche Mengen von HCl oder HFl auftreten. Aether, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff werden von Antimonfluorchlorid heftig angegriffen. Mit Ammoniak bildet es die Verbindung $SbCl_3Fl_2 . 3NH_3$. Verfasser hat dann die Dissociation des Antimonfluorchlorids studirt, indem er die Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen nach der Methode von V. Meyer bestimmte. Es ergiebt sich hieraus, dafs bis 200° die Verbindung einen normalen Dampf besitzt. Zum Schlufs bespricht Verfasser die Einwirkung von Antimonfluorchlorid auf verschiedene organische Verbindungen. Das Fluorchlorid wirkt einfach chlorirend sowohl Verbindungen mit angreifbaren Wasserstoffatomen gegenüber als auch gegen Bromderivate. *Tr.*

V. Thomas. Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Halogensalze des Antimons[2]. — Löst man Antimontrichlorid in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und leitet in diese Lösung Stickstoffdioxyd, so erhält man eine weifse krystallinische Fällung, die

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 29, 874—900. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 722—725; Compt. rend. 120, 1115—1117.

aber nur auftritt, wenn Spuren salpetriger Säure zugegen sind. Um größere Mengen dieses Körpers zu bereiten, läßt man die Dämpfe von Untersalpetersäure eine Lösung von Antimontrichlorid passiren. Das Stickstoffdioxyd wird vollständig absorbirt und liefert eine weiße Fällung von der Formel $Sb_4O_{11}N_2Cl_4$. Verfasser glaubt aus dem Verhalten des Körpers die Constitutionsformel $2SbO_2 . 2SbOCl_2 . N_2O_5$ annehmen zu müssen. Behandelt man in analoger Weise Antimontribromid, so gelangt man zu einer bromfreien Verbindung: $Sb_4O_{15}N_2 = (Sb_2O_5)_2N_2O_5$. Die Verbindung ist krystallinisch und beständiger als die aus Antimontrichlorid erhaltene. Wird schließlich Antimontrijodid in ätherischer Lösung in analoger Weise behandelt, so kommt man gleichfalls zu dem Körper $(Sb_2O_5)_2N_2O_5$, jedoch ist diese Reaction weniger exotherm als die obigen. *Tr.*

H. Cormimboeuf. Untersuchungen über Antimonverbindungen[1]). — Eine Verbindung von der Formel $8Sb_2O_3K_2O + 7H_2O$ erhielt Verfasser, indem er Antimonoxyd in eine kochende Lösung von gleichen Theilen Aetzkali und Wasser bis zur Sättigung eintrug. Nach dem Erkalten werden die Krystalle von Triantimonitkalium abfiltrirt und die Mutterlauge mit Kohlensäure bis zur Trübung behandelt. Die trübe Flüssigkeit bleibt in einem geschlossenen Gefäße einige Stunden stehen, man trennt dann den abgeschiedenen Körper von dem Alkali, wäscht nach und erhält so nach dem Trocknen sehr kleine sphäroidartige Krystalle von Kalium-Antimonoxydhydrat, die von kaltem Wasser nicht, wohl aber von kochendem Wasser zersetzt werden. Zur Analyse von Antimonoxyd-Alkaliverbindungen löst Verfasser 1 g Substanz in Salzsäure und leitet dann in die auf 300 ccm aufgefüllte Lösung Schwefelwasserstoff. Nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Orte wird der Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Zur Erkennung der verschiedenen Modificationen von Antimonoxyd bezw. seiner Alkaliverbindungen bedient sich Verfasser des Polarisationsmikroskopes. *Tr.*

C. Serono. Ueber das Pyroantimonoxydhydrat[2]). — Nach den Angaben von Fresenius soll man Pyroantimonigsäurehydrat erhalten, wenn man Antimontrisulfidhydrat mit Kalilauge kocht, die Flüssigkeit vom entstandenen Kermes durch Decantiren trennt und so lange concentrirte Kupfersulfatlösung hinzufügt, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit keinen gelben, sondern einen

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 3, 53; Ref.: Chemikerzeit. 19, Rep. 97. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 97—99.

weifsen Niederschlag auf Zusatz von Essigsäure giebt. Bei einer Wiederholung dieser Angaben zeigte sich, dafs die so gewonnene Verbindung, wie aus ihrem Verhalten gegen Jodkalium und Salzsäure sich ergiebt, ein Hydrat des Antimonsäureanhydrids darstellt. Die Analyse führt zu der Formel H_3SbO_4. Da bei der Auflösung von Antimontrisulfid in Kalilauge Kaliantimonit und Sulfantimonit entsteht, so kann die Oxydation zu antimonsaurem Kalium, das dann mit Essigsäure Orthoantimonsäure giebt, nur auf Kosten des Kupferoxyds erfolgen, was denn durch einen Controlversuch sich auch bestätigte. *Tr.*

Otto Bošek. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäurelösungen[1]. — Versuche, $SbCl_3$ durch chlorsaures Kalium, oder Antimon durch rauchende Salpetersäure vollständig zu Sb_2O_5 zu oxydiren bezw. bei der Einwirkung von Brom auf alkalische Lösungen des Antimonoxyds eine vollständige Oxydation zu Antimonsäureverbindungen zu ermöglichen, waren erfolglos. Bei der Einwirkung von Kaliumchlorat auf Lösungen von Antimonchlorid entstanden Flüssigkeiten, die beim Einengen im Vacuum über Schwefelsäure hexagonale Krystalle von der Zusammensetzung $2KCl.SbCl_3$, sowie citronengelbe monokline Krystalle von der Formel $3KCl.2SbCl_4$ ergaben. Es ist fraglich, ob letztere Krystalle eine Doppelverbindung des neuen Antimontetrachlorids, $SbCl_4$, darstellen oder eine Mischung von Doppelsalzen von Trichlorid und Pentachlorid. Durch Schwefelwasserstoff erhält man allerdings ein rosarothes Sulfid, das die Zusammensetzung und Eigenschaften von Sb_2S_4 besitzt. Läfst man einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff, in Form einer wässerigen Lösung verwendet, auf einmal auf Antimonsäurelösungen bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so bildet sich reines Pentasulfid. Dies beweist, dafs, wenn man Bunsen's Vorschrift genau befolgt, exacte quantitative Resultate erhalten werden. Die Menge des Antimonpentasulfids vermehrt sich, wenn man Schwefelwasserstoff auf Antimonsäurelösungen unter anderen ähnlichen Bedingungen einwirken läfst: 1. bei niederer Temperatur, 2. mit raschem Schwefelwasserstoffstrome. Die Menge des mit Schwefel gemischten Antimontrisulfids vermehrt sich bei höherer Temperatur und durch langsame Einwirkung von H_2S. Die Menge des gebildeten Pentasulfids nimmt mit dem Gehalt an Salzsäure von 10 bis 20 Procent zu, dann bei höherem Gehalt rasch ab. Bei Gegenwart von Chromsalzen werden Antimonsäurelösungen

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 515—527.

rascher und vollständiger durch Schwefelwasserstoff reducirt, als wenn man sie ohne dieses Salz behandelt. Reines Antimontrisulfid erhält man aus Antimonsäurelösungen nur bei Anwesenheit von Chromsalzen mit einem langsamen Strom von H_2S, der längere Zeit bei höherer Temperatur einwirkt. *Tr.*

Bohuslav Brauner. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Antimonsäure, Arsensäure und Tellursäure[1]). — Verfasser machte die Beobachtung, dafs, wenn man orangerothes Antimonpentasulfid mehrere Jahre dem directen Sonnenlichte aussetzt, sich neben Schwefel das schwarze Sb_2S_3 bildet. Analog verläuft dieser Zerfall des Pentasulfids bei 98°. Die Thatsache, dafs Chromsalze, wenn sie in Antimonsäurelösungen zugegen sind, eine raschere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bewirken, sucht Verfasser in folgender Weise zu erklären:

$$2CrCl_3 + H_2S + Aq = 2CrCl_2 + 2HCl + S + Aq$$
$$2CrCl_2 + SbCl_5 + Aq = 2CrCl_3 + SbCl_3 + Aq.$$

Verfasser weist dann auf den Unterschied hin, der zwischen der Antimonsäure und Arsensäure hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefelwasserstoff besteht. Während Arsensäure, selbst wenn Schwefelwasserstoff im Ueberschufs vorhanden ist, zunächst in Oxysulfarsensäure, H_3AsO_3S, verwandelt wird, wird Antimonsäure durch H_2S fast sogleich gefällt und hierin liegt ein Unterschied zwischen den beiden Säuren. Läfst man auf eine Lösung von Antimonsäure eine ungenügende Menge Schwefelwasserstoff reagiren, so tritt Reduction zu antimoniger Säure ein unter Abscheidung von freiem Schwefel. Auf Grund seiner diesbezüglichen Versuche nimmt Verfasser an, dafs erst etwas Sulfantimonsäure entsteht, diese verbindet sich mit der überschüssigen freien Antimonsäure zu Oxysulfantimonsäure, $H_3SbS_4 + 3H_3SbO_4 + Aq = 4H_3SbO_3S + Aq$. Diese Verbindung scheint sehr unbeständig zu sein und zerfällt, sobald sie entsteht, in antimonige Säure und freien Schwefel: $nH_3SbO_3S + mHCl + Aq = nH_3SbO_3 + nS + mHCl + Aq$. Es ergiebt sich ferner, dafs die Anwesenheit von mehr freier Säure die Zersetzung eines Theiles der Sulfantimonsäure bedingt, Antimonpentasulfid wird gefällt, nebenbei fällt Trisulfid aus, das wahrscheinlich durch die directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf antimonige Säure entsteht, in dem Mafse, als ein grofser Ueberschufs von Säure vorhanden ist. Die Tellursäure nähert sich in ihrem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff mehr der arsenigen Säure, indem ihre kalte verdünnte wässerige Lösung,

[1]) Chem. Soc. J. 67, 527—548.

für sich oder angesäuert, nicht sofort mit H_2S eine Fällung giebt, sondern erst nach sehr langer Zeit, jedoch unterscheidet sich die Tellursäure insofern von der Arsensäure, als sie in der Kälte keine Sulfoxytellursäure bildet. Von Arsensäure und Antimonsäure unterscheidet sie sich dadurch, dafs das Endproduct fast nur aus freiem Tellur und Schwefel besteht. *Tr.*

Le Roy W. McCay. Ueber die Existenz der Sulfoxyantimoniate[1]. — Rammelsberg beschreibt in einem 1841 erschienenen Artikel über Sulfantimoniate und Sulfarseniate ein Salz, das er durch Einwirkung von concentrirter Aetzkalilösung auf Antimonpentasulfid dargestellt hat und dem er die Formel $2(K_3SbS_4) + 9H_2O + 2(KSbO_3) + H_2O$ zuschreibt. Verfasser hat nun diese Angaben controlirt. Die Analysen des von ihm nach der Vorschrift von Rammelsberg bereiteten Salzes stimmen mit denjenigen von Rammelsberg überein. Bezüglich der Constitution dieses Salzes ist Verfasser jedoch der Ansicht, dafs es ein *secundäres Kaliumsalz der Orthodisulfoxyantimonsäure* ist, entsprechend der Formel $K_2HSbO_2S_2 + 2H_2O$. Ueber die Reactionen dieses Salzes macht Verfasser folgende Angaben. Die Hydroxyde der alkalischen Erden erzeugen in wässerigen Lösungen des Salzes weifse, beim Stehen krystallinisch werdende Fällungen. Silbernitrat giebt einen schwarzen, Kupfersulfat einen dunkelrothen und Bleiacetat einen kirschrothen Niederschlag. Macht man aus einer wässerigen Lösung dieses Rammelsberg'schen Salzes durch Zufügen von Mineralsäure die Sulfoxyantimonsäure frei, so zerfällt dieselbe gemäfs der folgenden Gleichung: $8H_3SbO_2S_2 + 12H_2O = Sb_2S_5 + 2Sb_2S_3 + 5S + H_3SbO_4 + H_3SbO_3 + 21H_2O$. *Tr.*

J. H. Long. Ueber gewisse Erscheinungen, die bei der Fällung von Antimon aus Brechweinsteinlösungen beobachtet sind[2]. — Wenn man zu Antimonsalzlösungen Sulfate, Chloride, Nitrate und Oxalate der Alkalimetalle fügt, tritt, selbst beim Erwärmen, keine Fällung ein. Mit Carbonaten, Acetaten, Phosphaten, Boraten, Thiosulfaten, Sulfiten, Wolframaten und einigen anderen Verbindungen entstehen bei niederer Temperatur klare Lösungen, eine Fällung tritt erst bei höherer Temperatur ein. Die Fällung besteht in fast allen Fällen aus Antimonoxydhydrat, ihre Menge ist von der Zeit, der Temperatur und der Menge des zugefügten Salzes abhängig. Versuche, bei denen Brechweinstein mit wechselnden Mengen Natriumcarbonat in der Kälte und in der Wärme

[1] Amer. Chem. J. 17, 770—778. — [2] Daselbst, S. 87—105.

(100°) behandelt wurde, ergaben, dafs in der Wärme anfangs die Fällung viel rascher erfolgt als in der Kälte. Schliefslich aber wird bei Zunahme des Carbonats in der Kälte eine vollkommenere Zersetzung des Tartrats erreicht. Mit Natriumacetat ist die Fällung in der Kälte unvollkommen, in der Wärme erfolgt eine stärkere Reaction. Mit Phosphaten ist die Fällung in der Kälte sehr gering, in der Wärme werden 75 Proc. von dem in der ursprünglichen Lösung enthaltenen Antimonoxyd gefällt. Borax erzeugt in heifser Lösung eine weniger vollkommene Fällung als in der Kälte, obgleich für gleiche Gewichte von Borax die Differenz nicht grofs ist. Die Fällungen sind um so gröfser, je stärker die Lösung ist. Die Wirkung von Temperatur und Concentration ist viel weniger auffallend bei den Borax- als bei den Natriumcarbonatfällungen. Es ist praktisch unmöglich, alles Antimon durch überschüssigen Borax auszufällen. Um einen besseren Einblick in die Reaction zu erhalten, hat Verfasser den Betrag der Drehung des polarisirten Lichtes in einer Anzahl Lösungen vor und nach der Trennung von Antimonoxyd gemessen. Die Reaction war im Sinne der Gleichung $2KSbOC_4H_4O_6 + Na_2B_4O_7 + 6H_2O = 2KNaC_4H_4O_6 + Sb_2O_3 + 4H_3BO_3$ verlaufen und das Drehungsvermögen von dem nicht in Reaction getretenen Antimonylkaliumtartrat plus demjenigen des gebildeten Kaliumnatriumtartrats war gröfser, als der Berechnung entspricht, eine Folge der gebildeten Borsäure, die das Drehungsvermögen der Tartrate vermehrt. Wenn man kalte verdünnte Lösungen von Borax und Tartrat mischt, so tritt erst beim Erwärmen eine Fällung ein, während concentrirte Lösungen sofort ein Präcipitat zu geben scheinen. Wenn nun auch anzunehmen wäre, dafs, so lange keine Fällung bemerkbar, keine Umsetzung eingetreten, so beweist doch die polarimetrische Bestimmung das Gegentheil. Solche Flüssigkeiten erscheinen völlig durchsichtig und doch läfst die Polarisation eine partielle Umsetzung erkennen. Vielleicht wird das Antimon in folgender Weise gebunden: $2KSbOC_4H_4O_6 + Na_2B_4O_7 = 2KNaC_4H_4O_6 + (SbO)_2B_4O_7$, während die Reaction dann weiter geht: $(SbO)_2B_4O_7 + 6H_2O + xH_2O = 4H_3BO_3 + Sb_2O_3 + xH_2O$. Kalte Lösungen von Tartrat und Natriumwolframat geben erst beim Stehen Trübung und allmählich Niederschlag. Die Fällung ist über einen gewissen Punkt nicht sehr vermehrt durch grofsen Ueberschufs des Wolframats. In der Kälte ist die Fällung weniger vollkommen, während beim Kochen drei Viertel der theoretischen Ausbeute an Oxyd erhalten werden. Auch hier beim wolframsauren Natrium beobachtet man bei der Polarisation eine ähn-

liche Erscheinung wie beim Borax. Trotzdem die gemischten Lösungen klar bleiben, zeigen sie eine Zersetzung an, das Drehungsvermögen wird durch die Wolframsäure erhöht. Kalte verdünnte Lösungen von Natriumthiosulfat und Brechweinstein kann man mischen, ohne dafs Fällung eintritt. In der Wärme entsteht erst eine hellgelbe Fällung, die allmählich dunkler und schliefslich glänzend roth wird (Antimonzinnober). Die Reaction ist sehr unvollkommen und vollzieht sich wahrscheinlich im Anfange gemäfs der Gleichung: $2KSbOC_4H_4O_6 + Na_2S_2O_3 + H_2O = Sb_2O_3 + 2KNaC_4H_4O_6 + H_2S_2O_3$, dann gemäfs $Sb_2O_3 + 2H_2S_2O_3 = Sb_2S_3 + 2H_2O + SO_2 + O_5$, wahrscheinlich bilden dann Sauerstoff und Schwefeldioxyd Polythionate. *Tr.*

James Dewar und J. A. Fleming. Die Veränderung in dem elektrischen Widerstand des Wismuths bei der Temperatur der festen Luft [1]. — Verfasser haben an zwei Proben ganz reinen Wismuthmetalles, sowie an einer Probe von käuflichem Wismuth die Veränderungen des elektrischen Widerstandes bei der Temperatur der festen Luft ermittelt und dies graphisch zur Darstellung gebracht. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs zwischen verschiedenen Proben von Wismuth hinsichtlich des elektrischen Widerstandes bei sehr niederen Temperaturen ein sehr bemerkbarer Unterschied existirt, und dafs ihr Verhalten bei diesen Temperaturen im magnetischen Felde gleichfalls anormal ist. Weitere Mittheilungen stellen Verfasser noch in Aussicht, da die Versuche mit elektrolytisch dargestelltem Wismuth noch nicht abgeschlossen sind. *Tr.*

A. Ditte. Ueber einige Eigenschaften von Schwefelwismuth [2]. — Amorphes Schwefelwismuth, das man aus Wismuthsalz durch Schwefelwasserstoff erhält, löst sich bereits in der Kälte in einer Kaliumsulfidlösung. In der Wärme gelingt es, gröfsere Mengen von Schwefelwismuth in Lösung zu bringen; man erhält dann eine rothe durchscheinende Flüssigkeit, die, wenn die gelöste Wismuthmenge genügend war, beim Erkalten gelbrothe Rhomboëder von der Formel $Bi_2S_3 . 4K_2S + 4H_2O$ abscheidet. Dieses Doppelsulfid ist sehr leicht löslich in der Mutterlauge und wird durch Wasser sofort zersetzt. Verfasser hat die Krystalle von anhaftender Mutterlauge befreit, indem er sie auf eine poröse Porcellanplatte brachte, die mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum sich befand. Verfasser benutzt die leichte Zersetzlich-

---

[1] Phil. Mag. [5] 40, 303—311. — [2] Compt. rend. 120, 186—188; Bull. soc. chim. [3] 13, 378—380.

keit des Doppelsulfids, um auf nassem Wege krystallisirtes Schwefelwismuth darzustellen. Fügt man nämlich zu einer heifs gesättigten Lösung der beiden Sulfide ein wenig Wasser, so wird das Doppelsulfid zerstört und man erhält unter diesen Bedingungen krystallisirtes Schwefelwismuth. Die erhaltenen Schwefelwismuthkrystalle sind sehr klein und fühlen sich weich an. Analoge Versuche mit Schwefelnatrium waren erfolglos. *Tr.*

Pattison Muir und Edwin M. Eagles. Notiz über die Reaction zwischen Wismuthhaloiden und Schwefelwasserstoff[1]). — Schwefelwasserstoff reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wismuthchlorid bezw. -bromid und liefert die Verbindungen BiSCl bezw. BiSBr. Durch gelindes Erwärmen und Umschwenken wird die Reaction begünstigt. Man läfst den Schwefelwasserstoff so lange reagiren, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen, vertreibt dann den Schwefelwasserstoff mittelst Kohlensäure, schüttelt mit sehr verdünnter kalter Salzsäure die Reactionsproducte, bis in den Waschwässern Wismuth sich nicht mehr nachweisen läfst und trocknet dann bei 100°. Man erhält dann graurothe krystallinische Pulver. Erhitzt man diese Pulver in trockenem Schwefelwasserstoff bei Rothgluth, so erhält man in beiden Fällen Bi_2S_3. Die Verbindungen BiSCl bezw. BiSBr gewinnt man auch, wenn man trockenes Chlor- bezw. Bromgas über Schwefelwismuth leitet. Während *Wismuththiochlorid* und *Wismuththiobromid* sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus den Halogenverbindungen des Wismuths darstellen lassen, gelingt die Bereitung des *Wismuththiojodids*, BiSJ, nicht in analoger Weise. Nicht ganz frei von Schwefelwismuth erhält man das Wismuththiojodid, wenn man Wismuthsulfid und Wismuthjodid erhitzt. Dasselbe bildet einen stahlgrauen krystallinischen Körper. *Tr.*

Seihachi Hada. Quecksilber- und Wismuthhypophosphite[2]). — Fügt man eine Lösung von Kalium- oder Baryumhypophosphit zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Mercuri- oder Mercuronitrat, so erhält man ein Doppelsalz $HgH_2PO_2 . HgNO_3 . H_2O$. Die Quecksilberlösung darf aber nicht sauer sein und mufs auch ein Ueberschufs des Hypophosphits vermieden werden. Das Doppelsalz bildet eine weifse Fällung, die feucht wenig beständig ist. Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Quecksilber. Beim Erhitzen auf 90° wird es grau und explodirt schwach über 100°. *Wismuthhypophosphit*, $Bi(H_2PO_2)_3 + H_2O$. Dasselbe entsteht, wenn man eine säurefreie Lösung von Wismuthnitrat mit einer

[1]) Chem. Soc. J. 67, 90—93. — [2]) Daselbst, S. 227—229.

Lösung von Baryum- oder Kaliumhypophosphit versetzt. Es bildet ein weifses krystallinisches Pulver, das in trockenem Zustande sich einige Tage unverändert hält. Durch Erhitzen zerfällt es gemäfs der Gleichung: $3\,Bi(H_2PO_2)_3 = 2\,Bi + Bi(PO_3)_3 + 6\,P + 9\,H_2O$. *Tr.*

A. Piccini. Ueber Alaune aus Vanadiumsesquioxyd[1]). — In dieser Arbeit beschreibt Verfasser Vanadiumalaune, die Ammonium bezw. Rubidium oder Cäsium enthalten. Den *Vanadiumammoniumalaun*, $V_2O_3(SO_3)_3 + (NH_4)_2OSO_3 + 24\,H_2O$, erhält man in folgender Weise: Ammoniummetavanadat wird bei Anwesenheit von Schwefelsäure ($3H_2SO_4 : 2NH_4VO_3$) mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure (100 ccm) von Zeit zu Zeit geschüttelt, und wenn die Substanz vollständig gelöst, vertreibt man die überschüssige SO_2 durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade, bringt dann die Flüssigkeit wieder auf das ursprüngliche Volumen, filtrirt und reducirt sie mit dem negativen Pole. Hierbei verschwindet die blaue Farbe der Flüssigkeit, indem sie in Grün übergeht und das Bioxyd des Vanadiums wird völlig in Sesquioxyd verwandelt. Man filtrirt die Flüssigkeit von Neuem und läfst im Vacuum krystallisiren. Die so resultirenden Krystalle sind rothviolett gefärbt, durchscheinend und gehören dem monometrischen System an. In Wasser ist dieser Alaun sehr leicht löslich und schmilzt bei ca. 50° in seinem Krystallwasser, bei 230° ist derselbe wasserfrei. Die Analysen sprechen für obige Formel. Ein Versuch des Verfassers, einen Vanadiumalaun mittelst Hydroxylamin darzustellen, war vergeblich, da Vanadiumsesquioxyd und Hydroxylamin sich nach folgender Gleichung umsetzen: $V_2O_3 + NH_2OH = V_2O_4 + NH_3$. Einen *Vanadiumrubidiumalaun*, $V_2O_3(SO_3)_3 + Rb_2O.SO_3 + 24\,H_2O$, erhielt Verfasser, indem er Vanadinsäureanhydrid mit Wasser behandelte, das Schwefelsäure in dem Verhältnifs $V:SO_3$ enthielt, auf dem Wasserbade die Lösung vollendete unter Anwendung von SO_2 und die blaue filtrirte Flüssigkeit mit der berechneten Menge Rubidiumsulfat versetzte. Durch Reduction mit dem negativen Pol· erhält man eine grüne Flüssigkeit, die leicht die Krystalle abscheidet. Dieselben sind blauviolett durchscheinend und gehören dem monometrischen Systeme an. In analoger Weise wurde der *Vanadiumcäsiumalaun*, $V_2O_3(SO_3)_3 + Cs_2O.SO_3 + 24\,H_2O$, dargestellt. Die Krystalle sind rubin- bis amethystroth und gehören gleichfalls dem monometrischen Systeme an. *Tr.*

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 451—460; L'Orosi 18, 253—262.

Kohlenstoff.

J. Alfred Wanklyn. Daten für die Bestimmung des wahren Atomgewichts des Kohlenstoffs [1]). — Verfasser behauptet, in der Sumpfgasreihe homologe Glieder gefunden zu haben, die sich im Molekulargewicht nur um $^1/_2(CH_2 = 14)$ unterscheiden und bezieht sich dabei auf eine im Philosophical Magazine veröffentlichte Arbeit, die noch vervollständigt werden soll. In der vorliegenden Arbeit beschäftigt er sich nur mit einer im Jahre 1863 von Schorlemmer veröffentlichten Arbeit über das Heptan, seine Chlorirung, Jodirung und Acetylirung. Aus den Daten der Analysen, die zum Theil nicht genau auf die betreffenden Heptanverbindungen passen, schliefst Verfasser bei der notorischen analytischen Fertigkeit Schorlemmer's, dafs dieser es mit einem Gemisch von Heptan mit einem dieser Homologen mit geringerem Wasserstoffgehalt, nämlich $C_{15}H_{17}$, zu thun gehabt hat. Würden diese Resultate weiter bestätigt, so müfste man zu dem früheren Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 6 zurückkehren. *Fl.*

Henri Moissan. Ueber die Verdampfung der Kohle [2]). — Die Arbeit deckt sich inhaltlich mit einer vom Verfasser unter gleichem Titel im vorigen Jahre in den Comptes rendus [3]) veröffentlichten Arbeit. *Fl.*

J. Violle. Specifische Wärme und Siedepunkt des Kohlenstoffs [4]). — Nach einem in vorliegender Arbeit nicht genannten Verfahren, das Verfasser demnächst in den Annales de Chimie et de Physique veröffentlichen will, bestimmt er die specifische Wärme eines Stücks Graphit aus dem elektrischen Ofen und berechnet daraus den Siedepunkt des Kohlenstoffs. Auch die Berechnung ist nicht ausgeführt, nur folgende Resultate erwähnt: 1. Oberhalb 1000° wächst die mittlere specifische Wärme des Graphits in gerader Linie mit der Temperatur nach der Formel $C_0^t = 0{,}355 + 0{,}00006\,t$. 2. Die von 1 g Graphit von der Temperatur der Verflüchtigung bis 0° abgegebene Wärme beträgt 2050 Cal. 3. Folglich ist die Siedetemperatur für Kohlenstoff 3600. *Fl.*

H. Deslandres. Spectralanalyse der Kohlen aus dem elektrischen Ofen [5]). — Im elektrischen Ofen verflüchtigen sich die Verunreinigungen, die in der Kohle vorhanden sind, wie Salze der Alkalien, alkalischen Erden, Eisen, Kupfer, Silicium, und es

[1]) Chem. News 72, 164. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 798—803. — [3]) Vergl. JB. f. 1894, S. 473. — [4]) Compt. rend. 120, 868—869. — [5]) Daselbst, S. 1259—1260.

bleibt, je näher am elektrischen Bogen, desto reiner Kohlenstoff allein zurück, wie sich aus den Betrachtungen der Spectren ergiebt. Am zähesten haftet Calcium. Am reinsten ist der Beschlag, der sich aus verflüchtigten Theilen des positiven Poles am negativen bildet. Das Spectrum dieser Theilchen wird angegeben. *Fl.*

F. Sestini. Chemische Zusammensetzung des Graphitits im Pisanergebirge [1]. — Zwei Proben einer kohlenähnlichen Ablagerung, die in einem ziemlich bedeutenden Lager im Pisanergebirge zum ersten Mal gefunden wurde — und zwar eine direct aus dem Bohrloch, die andere aus dem Bett eines daneben laufenden Regenbaches entnommen —, werden vom Verfasser den üblichen Untersuchungsmethoden unterworfen. Aeufserlich erweisen sie sich als eine graue, spröde Masse mit glänzenden Bruchstellen und eingeschlossenen Quarzkrystallen. Nr. II (aus dem Flufsbett) hatte eine glättere, glänzendere Oberfläche. Die Proben wurden vorsichtig getrocknet (bei 100 bis 105°), dann verascht. Ferner wurde von dem getrockneten Material eine Elementaranalyse gemacht. Weder beim Kochen mit Kalilauge, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat in Stücken, wurden irgend welche Substanzen in Lösung gebracht. Dagegen erwiesen sie sich bei der Probe von N. Luzi, nach der echte Graphite bei der Erwärmung mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 bis 1,54 auf dem Platinblech die Erscheinung der Pharaoschlange und Krystallblumen geben, nur als Graphitite. Auch gaben sie bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure nicht Graphitsäure, sondern eine braunschwarze, pulverige, brennbare Masse. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs das bei der Elementaranalyse gefundene Wasser zum Theil aus kleinen Mengen von Wasserstoff in dem Graphit stammt, zum Theil aber aus Krystallwasser, das wegen sonst eintretender Zersetzung der mineralischen Bestandtheile nicht auszutreiben war, giebt Verfasser folgende Zusammensetzung der beiden Proben:

		I	II
hygroskopisches Wasser		5,52	1,95
flüchtige Substanz	Kohlenstoff	48,88	18,67
	Wasserstoff und Wasser in Bindung	2,65	1,83
fester Rückstand		42,95	77,55
		100,00	100,00

Da man bei technischer Verwendung dem ausländischen Graphit immer Thon zusetzt, ist es nicht ausgeschlossen, dafs auch dieser

[1] Gazz. chim. ital. 25, I, 121—126.

trotz grofser mineralischer Beimengung, wovon die erst erwähnten Quarzkrystalle leicht zu entfernen sind, brauchbar ist. *Fl.*

Fausto Sestini. Untersuchungen über die italienischen Graphite[1]). — Im Anschlufs an die Untersuchung über die im Pisanergebirge gefundenen Graphitite (siehe vorstehendes Referat) verschafft sich Verfasser Proben von sieben verschiedenen Graphitsorten Italiens. Drei davon gaben die Luzi'sche Reaction, vier nicht. Bei der chemischen Untersuchung, wobei die Menge Kohlenstoff einerseits durch Verbrennung, andererseits durch Auflösung der Mineralsubstanz durch Flufssäure (in statu nascendi besser wirkend) bestimmt wurde, ergiebt sich, dafs die die Luzi'sche Reaction nicht gebenden Graphite mehr als 1 Proc. Wasser und höchstens 51,36 Proc. Kohlenstoff enthalten, während die wahren Graphite höchstens 0,87 Proc. Wasser und mehr als 57,1 Proc. Kohlenstoff besafsen. *Fl.*

Henri Moissan. Untersuchung eines Graphits aus einem Pegmatit[2]). — Verfasser beschreibt einen Graphit aus einem Quarzgestein. Der Graphit zeigt deutlich ausgebildete Krystalle. Durch 50proc. Flufssäure läfst er sich leicht von allem Quarz befreien. Die Oberfläche der Krystalllamellen trägt Streifen und Eindrücke in Gestalt gleichseitiger Dreiecke. Er entzündet sich bei 690° und hinterläfst 5,01 Proc. Asche, die aus Silicium, Aluminium, Kalk mit Spuren von Eisen besteht. Der Graphit quillt beim Erhitzen schon ohne Zusatz von Salpetersäure auf. Bei Einwirkung von Kaliumchlorat und Salpetersäure — die Mischung giebt bei möglichster Vermeidung von Wasser die besten Resultate — vergröfsert sich sein Volumen viel stärker als bei anderen Sorten, schliefslich geht er quantitativ ohne kohligen bezw. diamantartigen Rückstand in Graphitsäure über. Es hinterbleiben die Quarz- und Feldspathfragmente, auf denen die Graphitkrystalle lagerten. Merkwürdiger Weise zeigen diese Mineralien dieselben Oberflächeneindrücke, wie vorher die Graphitkrystalle. Daraus schliefst Verfasser, dafs der Graphit vor der Krystallisation des Gesteins existirt hat und also seine Oberfläche auf die noch weiche Masse eingedrückt hat. Ueberhaupt ähnelt der Graphit in seinen Eigenschaften sehr dem künstlichen, welchen Verfasser in schmelzendem Metallbad erhalten hat. Auch diese haben, wie der untersuchte Graphit, die Eigenschaft, durch blofse Hitze aufzuquellen, während solche künstliche Graphite, die nur durch Sublimation im elektrischen Flammenbogen, also durch reine Wärme-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 25, II, 216. — [2]) Compt. rend. 121, 538—540.

wirkung gewonnen sind, diese Eigenschaft erst beim Erwärmen mit Salpetersäure zeigen. Im Anschlufs daran stellt Verfasser in einer weiteren Abhandlung *Studie über einige Graphitarten* [1]) die Eigenschaften einer Reihe natürlich vorkommender Graphite zusammen und schliefst seine Betrachtungen damit, dafs man überhaupt im Wesentlichen zwei Arten von Graphiten unterscheiden kann, solche, die durch Hitze allein aufquellen (foisonnants) und solche, die diese Eigenschaft nicht haben (non foisonnants). Die beiden Arten werden sich wohl bezüglich ihrer Entstehung in demselben Sinne unterscheiden, wie die künstlichen. *Fl.*

Henri Moissan. Untersuchung der verschiedenen Graphitvarietäten [2]). — Die Arbeit deckt sich inhaltlich mit einer vom Verfasser unter gleichem Titel im vorigen Jahre in den Comptes rendus [3]) veröffentlichten Arbeit. *Fl.*

Henri Moissan. Herstellung aufquellbarer Graphite im elektrischen Ofen [4]). — Die Wirkung des Metalls allein ist es nicht, welche die Aufquellbarkeit des Graphits verursacht, es mufs auch ein bestimmter Hitzegrad erreicht sein. Aus einem Gufseisen gewonnener Graphit zeigte die Eigenschaft, mit Salpetersäure bei relativ niedriger Temperatur aufzuquellen erst, nachdem er im elektrischen Ofen der Einwirkung eines Bogens von 2000 Amp. und 50 Volt ausgesetzt worden war. Aufquellbare Graphite zeigen diese Eigenschaft, auch wenn sie nur mit Salpetersäure vollgesaugt im Trockenschranke getrocknet worden sind, beim weiteren Erhitzen auf ca. 165°. Offenbar sind also die natürlich vorkommenden aufquellbaren Graphite, die gröfstentheils reichliche Eisenmengen in der Asche enthalten, auch bei recht hoher Temperatur im Eisenbade entstanden. Durch die Einwirkung von Wasserdampf, Luft und anderen natürlichen Zersetzungsflüssigkeiten sind bei der hohen Temperatur die metallischen Gemengtheile zerstört worden und nur der widerstandsfähige Graphit geblieben. Graphit entsteht aus jeder Kohlenstoffart durch die Wirkung grofser Hitze, bei der nur er stabil ist. Bei Gegenwart verschiedener Verbindungen, namentlich Jodverbindungen, geht dieser Uebergang bei niedrigerer Temperatur vor sich. *Fl.*

Ch. Street. Die elektrischen Oefen und ihre Anwendung zur Umwandlung von Kohle in Graphit [5]). — Der Verfasser beschreibt an der Hand von Skizzen ca. 40 patentirte elektrische

---

[1]) Compt. rend. **121**, 540—542. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 806—811. — [3]) Vergl. JB. f. 1894, S. 475. — [4]) Compt. rend. **120**, 17—19; Bull. soc. chim. [3] **13**, 818—820. — [5]) Monit. scientif. [4] **9**, 623—637.

Oefen, die vom Jahre 1879, wo Siemens mit einem einfachen Apparate hervortrat, bis zum Jahre 1894 dem Verfasser bekannt geworden. Selbstverständlich sind diese Apparate immer vollkommener geworden und haben sich ihren besonderen Zwecken — theils Schmelzen, theils Reduction, theils Verdampfung von Metallen, theils Umwandlung von Kohle in Graphit — immer besser angepafst. Im Princip kann man zwei Arten von elektrischen Oefen unterscheiden, solche, bei denen der Widerstand einer in den Strom geschalteten schlecht leitenden Substanz diese auf hohe Temperaturen erhitzt, und solche, bei denen der Lichtbogen die Wärmequelle ist. Aufser bei Arbeiten, bei denen die elektrolytische Zersetzung durch den Strom einen fördernden Einflufs übt, erzielt man auf die zweite Art bessere Erfolge und diese ist auch durch die Erfinder am meisten ausgebaut. Die wesentlichsten Verbesserungen der Apparate bestanden aber einerseits darin, wie schon Cowles im Jahre 1887 erstrebte, eine continuirliche Schüttung zu ermöglichen, andererseits darin, eine Erwärmung aller Theile der zu behandelnden Substanz durch den elektrischen Bogen gleichmäfsig zu bewirken. Dies hat Kiliani (1889) durch oscillirende Bewegung der Anoden, Parker (1889) durch Verwendung von Elektrodenserien und schon Roguson, Statter und Stevenson (1887) durch die Ablenkung des elektrischen Bogens durch einen an verschiedenen Stellen genäherten Magneten zu bewirken gesucht. Auf diese Punkte war auch die Aufmerksamkeit des Verfassers im Verein mit Charles Girard gerichtet und das Resultat waren zwei verschiedene Oefen, patentirt im Jahre 1893 und 1894. Besonders den letzteren haben sie inzwischen noch wesentlich verbessert. Es ist unmöglich, ohne Zeichnung, zu deren Erläuterung man dieselben Worte, wie Verfasser, benutzen müfste, ein Bild des Ofens zu geben. Interessenten werden auf die Originalarbeit verwiesen, wo sie auch die ziemlich eingehende Beschreibung der anderen Oefen finden. Das Princip ist, dafs durch Solenoide abgelenkt der elektrische Bogen rings um den zu erhitzenden Körper läuft (welcher gegebenen Falls auch als Pol dienen kann, wobei dann Wechselströme Polarisation verhindern), und dafs ferner die Ladung des Ofens nie unterbrochen zu werden braucht, das fertige Product den Ofen auf dem entgegengesetzten Ende verläfst, wobei die Schnelligkeit ebenso wie selbstverständlich die Spannung und Stromstärke regulirt werden können. Mit Hülfe dieses Ofens ist es gelungen, mit einem Strome von 80 Amp. und 110 Volt ein Stück Platin von 25 g zum Schmelzen zu bringen

und Mangan-, Uran-, Vanadiumoxyd, sowie Wolframsäureanhydrit zu reduciren. Hauptsächlich werden aber diese Oefen zur Umwandlung von Kohle in Graphit verwandt. Je höher hierbei die Temperatur ist, desto technisch werthvollere Eigenschaften bekommt das Product. Die Leitfähigkeit für Elektricität und für Wärme steigt auf das vierfache. Die Dichte ist je nach der Dicke des angewendeten Kohlenstückes auf 2,3 bis 2,6 gestiegen, der Gehalt an Graphit bei der Analyse zu 80 bis 85 Proc. gefunden worden. Retortenkohle allein verwandelt sich schlechter in Graphit, als wenn sie mit 2 Proc. Silicium oder Borsäure oder fein zertheiltem Eisen vermengt wird. Die Zusatzbestandtheile bilden bei der Hitze flüchtige Carbide. Die in dem neuen Ofen erhaltenen graphitirten Kohlen werden sich nach Verfasser vermöge ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die Hitze des Flammenbogens besser als die bisherigen zu Elektroden der Bogenlampe, ebenso für die Elektrolyse durch starke Ströme, wo gewöhnliche Kohlen leicht zerfallen, eignen. Für dieses letztere führt Verfasser ein Beispiel aus der Praxis an, wo dies bereits geschehen ist. Die hohe Leitfähigkeit und der ganz gleichmäfsige Ueberzug macht die neuen Kohlen auch da zur Verwendung für Collektor-Bürsten der Dynamomaschine geeignet, wo metallische nicht angewandt werden können und für die gewöhnlichen Kohlen die Stromintensität zu grofs ist. *Fl.*

Henri Moissan. Ueber eine Probe von „carbon noir“ aus Brasilien[1]). — Verfasser beschreibt das gröfste Stück Carbon, einer Abart der schwarzen Diamanten, das bisher aus seinen Fundorten in Brasilien bei Bahia herübergekommen ist. Es hat ein Gewicht von 630 g = 3073 Karat. Die Oberfläche ist theils genarbt, theils glatt. Die genarbten Stellen erinnern an die Oberfläche der vom Verfasser früher erhaltenen künstlichen schwarzen Diamanten. Das „carbon“ ist wegen seiner Härte sehr geschätzt und kommt manchmal in regulären Würfeln mit abgerundeten Seitenflächen vor. *Fl.*

Henri Moissan. Studium einiger Meteorite[2]). — Die Entdeckung von durchscheinendem Diamant in dem Meteorit von Cañon Diablo hat den Verfasser veranlafst, auch einige andere Meteorite in dieser Richtung zu prüfen: In Eisen von Kendall County (Texas) fand Verfasser amorphen Kohlenstoff, dasselbe enthielt weder Graphit, noch Diamant. Das Eisen von Newstead Roxbergshire, 1827 in Schottland gefunden, weist amorphen Kohlenstoff und Graphit, aber keinen Diamant auf. Kein Diamant,

---

[1]) Compt. rend. 121, 449—450. — [2]) Daselbst, S. 483—486.

aber eine kleine Menge Graphit, fand sich in einem in Sierra de Déesa in Chile entdeckten Meteorit, während der Meteorit von Toluca Xiquipilso (Mexico) keinen Kohlenstoff enthält. Ein Meteorit von Novy Urej, Krasnoslobodsk (Rufsland), schliefst schwarzen Diamant ein, wie Jeroheïeff und Latchinof nachgewiesen haben. Auch den von Friedel (JB. f. 1893, S. 383) bereits untersuchten Meteoriten von Cañon Diablo hat Verfasser geprüft und schwarzen Diamant darin gefunden. *Tr.*

John H. Darby. Der Semet-Solvay-Koksofen[1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs Belgien und Deutschland fast ausschliefslich einen Koks verwenden, der in Retortenöfen bereitet wird. Die Nebenproducte werden verwerthet und so kommt es, dafs diese Länder bei der Eisenfabrikation einen Vortheil von 4 bis 5 Schilling pro Tonne vor ihren englischen Mitbewerbern haben. Verfasser beschreibt dann den Semet-Solvay-Ofen, der im Continent an vielen Plätzen in Gebrauch ist. Die Oefen werden im Allgemeinen in Batterien von 25 Zoll errichtet. Es sind enge Kammern, 10 m lang, 1,7 m hoch und 350 bis 500 mm weit. Die Kammern sind in Ziegelwerk eingebaut und wohlgeschützt, die Strahlung zu verhindern. Die grofse Schnelligkeit, mit der man mittelst dieser Oefen verkokt, die gute Ausbeute an Koks und Nebenproducten und die Leichtigkeit, mit welcher Reparaturen ausgeführt werden, schreibt Verfasser Folgendem zu: 1. Der beträchtlichen Masse von umgebenden Mauern, 2. den dünnen Seiten der Canalziegel, 3. den horizontalen Seitenrauchfängen, 4. den Heizrauchfängen an jeder Seite der umgebenden Mauer, 5. dem Umstand, dafs der Verkokungsprocefs in geschlossenen Retorten ausgeführt wird, und 6. der Leichtigkeit, mit der alle Theile des Ofens auszuwechseln sind. Die Ausbeute an Nebenproducten bei dem Semet-Solvay-Ofen beträgt für eine reiche Kohle 5 Proc. Theer, 1,3 Proc. Ammoniumsulfat, 3 Gall. Leichtöl (0,89) pro Tonne Kohle. An die Beschreibung dieses Ofens von Seiten des Verfassers schliefst sich eine längere Discussion. *Tr.*

Otto Brandenburg u. Co. Verfahren zur Herstellung fein vertheilter Kohle[2]). — Da nach dem üblichen Verkohlungsverfahren die Temperatur bis zu ca. 1000° getrieben wird und die Kohle hierdurch für Absorptionszwecke zu dicht ausfällt, werden nach vorliegender Erfindung die Ausgangsmaterialien (Blutkuchen, Fleisch, alkalische Pflanzenauszüge u. s. w.) nur bis 500° erhitzt. Die weitere Verkohlung wird dann durch Eintragen in Schwefel-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 336—340. — [2]) D. R.-P. Nr. 81 997.

säure herbeigeführt, worauf das erhaltene Product in bekannter Weise extrahirt und gewaschen wird. *Op.*

Oppermann. Berichte über die Entwickelung brennbarer Gase in den Thongruben von Bollène [1]). — In den unterirdischen Thonerdelagern, welche nicht in offenen Gruben ausgebeutet werden können, wird in folgender Weise gearbeitet. Es wird ein Schacht bis zu der tiefsten ausnutzbaren Schicht angelegt, von dort werden Gallerien nach allen Seiten von ungefähr 10 bis 50 m Länge gegraben, je nach dem Druck auf die Seitenwände. Diese Gallerien müssen möglichst in schräg absteigender Richtung verlaufen. Der feuerfeste Thon ist wasserundurchlässig; sobald man aber auf die darunterliegenden Schichten stöfst, die mit Sand durchsetzt sind, wird die Masse rissig und es dringt Wasser in die Gallerie. Man überläfst diese dann sich selbst, während man in anderer Richtung abteuft. Nach Verlauf ca. eines Jahres kann man die verlassene Gallerie wieder ausbeuten. Beim Verlassen hat man so viel wie möglich Steifhölzer mitgenommen. Durch den Druck von oben stürzt die Masse zusammen, gleichzeitig quillt der Thon auf und verschliefst die Spalten. Beim Wiederaufnehmen der Arbeiten in oder in der Nähe solcher alten Gallerien hat man nun wiederholt die Entwickelung brennbarer Gase beobachtet, indessen in so geringer Menge aus feinen Rissen und Löchern, dafs die Arbeiter sich gewöhnt hatten, dieses Gas direct anzuzünden, während sie auf dem Boden liegend keiner Verbrennungsgefahr ausgesetzt waren. Indessen sind durch diese Methode Unglücksfälle heraufbeschworen worden. Wenn nach tagelanger Unterbrechung der Arbeit durch eine vorher nicht bemerkte Ausströmung sich genügend Gas gesammelt hat, so bildet es mit der Luft explosive Gemische und das Betreten der Gänge mit offenem Licht führte in verschiedenen Fällen zu Explosionen, besonders wenn die Gallerien, der Lage der Thonerdeschicht folgend, an irgend einer Stelle schräg nach aufwärts geführt waren. Durch gesetzliche Bestimmungen ist dann natürlich der Gefahr vorgebeugt worden. Die Bergleute müssen Sicherheitslampen haben, vor dem Betreten einer Gallerie, die niemals nach aufwärts geführt werden darf, ist dieselbe zu ventiliren, Anzünden der Ausströmungen ist verboten. Nun tritt aber die Frage auf: Woher kommt überhaupt das Gas und was ist seine Zusammensetzung? Der feuerfeste Thon enthält keine organischen, fäulnifsfähigen Substanzen. Obwohl noch nicht in reinem Zu-

---

[1]) Ann. min. [9] 8, 5—19.

stande aufgefangen und analysirt, ist das Gas nach seiner Flamme für einen Kohlenwasserstoff zu halten. Die die Thonerdelage einschliefsenden Schichten können die Gase auch nicht entwickeln oder wenigstens würde ihr Vorkommen gerade an den markantesten Stellen dadurch nicht zu erklären sein. Der Umstand, dafs gerade in der Nähe bereits ausgebauter Gallerien die Gasentwickelung beobachtet wird, läfst nur die eine Erklärung zu: Wie erwähnt, werden die Gallerien meist wegen Eindringens von Wasser verlassen und die Steifhölzer können nur zum kleinsten Theil fortgeschafft werden. Von oben stürzt die Masse allmählich ein. Es bilden sich also leicht Taschen, wo durch die Undurchdringlichkeit der Thonerdewände das zurückgelassene Holz im Wasser verfault und das entwickelte Gas unter stets steigendem Druck bleibt, bis es durch eine Spalte in Folge in der Nähe vorgenommener Schachtarbeiten entweicht. Diese Verhältnisse werden vom Verfasser näher erläutert, es wird der genauere Lageplan der in Frage stehenden Thonschicht gegeben, es werden die Umstände der einzelnen Unglücksfälle beschrieben und die Arbeit schliefslich mit dem Hinweis geschlossen, dafs selbst in Fällen, wo sich bei Untersuchung der Holztheile der alten Gänge der Steifen als ziemlich intact erwiesen hat, die Vergährung der Rindencellulose allein zur Bildung genügender Gasmengen und zwar hauptsächlich von Aethylen Gelegenheit gebe, wie aus Untersuchungen früherer Forscher über die Gährung ähnlicher Materialien hervorgeht. *Fl.*

Humbert. Bericht über die Entwickelung brennbarer Gase in den Thongruben von Vanves und Malakoff a. d. Seine[1]. — In den genannten Thongruben in der Nähe der Pariser Festungswerke, die schon lange ausgebeutet werden, machte sich auch die Entwickelung brennbarer Gase bemerkbar, sobald man in die Nähe früher abgebauter Stellen gelangte. Auch hier kommt der Verfasser auf Grund der Lage der Thonschicht, der Natur des Thones, der Art der Ausnutzung und der Natur der Unfälle (siehe vorstehendes Referat) zu dem Resultat, dafs das zurückgelassene faulende Holz die Ursache für die Gasentwickelung ist. Allerdings tritt der Umstand hinzu, dafs hier zwischen zwei Thonschichten, die beide ausgebeutet werden, eine Schicht pyrithaltiger Sand und ein Wasserniveau liegt. Dieser Umstand brachte öftere Explosionen und schärfere Unfälle mit sich, als bei den anderen Thongruben. Auch dürfte der Geruch des Gases

[1]) Ann. min. [9] 8, 19—28.

nach brennendem Schwefel darauf zurückzuführen sein. — *Bericht über die Entwickelung brennbarer Gase in unterirdischen Thongruben Belgiens* [1]). Im Anschlufs an oben referirte Arbeit wird mitgetheilt, dafs in Belgien ganz ähnliche Vorfälle constatirt wurden, worüber Herr Roberti Lintermanns berichtet hat [2]). *Fl.*

Léon. Bericht über eine Gasexplosion im Schacht Peyrotte am 4. Februar 1858 [3]). — Der Schacht existirt seit 1804 in einer Tiefe von 133 m. Bei 102 m Tiefe wurde ein Kohlenlager gefunden und schräg aufwärts ausgebeutet. Vom Jahre 1809 bis 1857 ruhten die Arbeiten, wodurch sich der Schacht bis 16 m unter der Oberfläche mit Wasser füllte. Dann wurde das Wasser ausgepumpt und als die Stelle der früheren Arbeiten frei war, stiegen zwei Obersteiger mit offenem Licht hinab, um den Zustand der früheren Arbeiten zu untersuchen. Dabei kam es zu der erwähnten Explosion, die die beiden lebensgefährlich verletzte. Da in der ganzen Kohlenschicht, sowohl bei früherer als bei späterer Förderung, Grubengas nie bemerkbar war, ist die Explosion nur dadurch erklärlich, dafs das Wasser in der aufsteigenden Gallerie die Luft abgeschlossen hat, dafs sich durch Verfaulen der Steifhölzer Aethylen entwickelt hat, welches nach dem Auspumpen des Wassers langsam herabsteigend das explosive Gemenge mit der Luft gegeben hat. *Fl.*

Leproux. Bericht über eine Gasexplosion im Schacht Marseille [4]). — In den Kohlenlagern, die durch den Schacht Marseille in Verbindung mit einem anderen Schacht ausgebeutet werden, hat man nie Grubengas beobachtet. Trotzdem war für Luftcirculation allerdings in wenig zureichender Weise gesorgt und waren die Obersteiger mit Sicherheitslampen ausgestattet. Bei den Arbeiten, die Verbindung der beiden Schächte zu bewerkstelligen, war man beim Bohren auf Wasser gestofsen, weshalb die Förderarbeiten eine Zeit lang ausgesetzt werden mufsten, bis das Wasser durch das Senkloch abgeflossen war. Nun war das Senkloch lange nicht gereinigt und voll von allerlei organischen Abfällen. Die Arbeiter mufsten dafür sorgen, dafs das Wasser freien Ablauf hatte. Als dies ein Arbeiter eines Abends constatiren wollte und seine offene Lampe in die Nähe der Senklochmündung brachte, entstand eine Explosion, die indessen schlimme Folgen nicht hatte. Noch nach einigen Tagen, nachdem der Durchbruch vollendet war und das Wasser abgeflossen, konnte

---

[1]) Ann. min. [9] 8, 19—28. — [2]) Annales des travaux publics 51. — [3]) Ann. min. [9] 8, 29—31. — [4]) Daselbst, S. 31—39.

man kleine Mengen Grubengas constatiren. Nach Besprechung der Lage der Schächte, Stollen und Gänge, der Art der Arbeit und der begleitenden Umstände bei der Explosion kommt der Verfasser zu dem Schlufs, dafs es sich hier nicht um fertig gebildetes Grubengas in der Kohlenschicht, sondern um neu gebildetes Sumpfgas durch Verwesung der organischen Abfälle in dem Senkloch handelt. *Fl.*

A. Simon. Bericht über einige Versuche in den Minen von Liévin, den Druck des Grubengases in der Steinkohle zu messen [1]). — Nachdem Verfasser über die Resultate früherer ähnlicher Versuche berichtet hat, wendet er sich zur Beschreibung seiner eigenen. An verschiedenen Stellen auf dem Boden einer Gallerie werden Löcher von ca. 6 cm Weite gebohrt bis zu wechselnden Tiefen. Darein wird ein Kupferrohr von 1 cm lichter Weite geführt, das ebenfalls in wechselnder Entfernung von seinem Ende einen Eisenflansch trägt, mit Hülfe dessen das Bohrloch rings um die Kupferröhre in verschiedener Tiefe mit fest gerammtem feuchtem Lehm verschlossen werden kann. Das andere Ende des Kupferrohrs ist mit einem Manometer und einem Gasmesser verbunden. Mit Hülfe dieses Apparates wurde in zwei Zechen, welche sich hauptsächlich durch die Zeit seit ihrer Inbetriebsetzung unterscheiden, der Druck und die Ausflufsmenge des Grubengases in wechselnden Tiefen bestimmt. Wie zu erwarten war, zeigte sich die Kohle in der eben erschlossenen Zeche sehr undurchdringlich. Dies hatte zur Folge, dafs erstens der Druck sich mit der Tiefe kaum änderte, zweitens es gar nicht darauf ankam, ob der leere Raum vom Grunde des Bohrlochs bis zum Anfang der Barrikade 1 m oder 8 m war, drittens, dafs der Druck sich nach Monaten beinahe auf derselben Höhe hielt und viertens die Ausflufsmengen pro Zeit- und Raumeinheit sehr minimal waren. Dieses alles war auf der stark abgebauten Zeche wesentlich anders. Aus diesen Versuchen, die der Verfasser jedoch nur als blofse Constatirung hinstellt, ist doch zu ersehen, dafs die Selbstreinigung der Kohlenbergwerke um so energischer erfolgt, je vielseitiger der Abbau erfolgt, dafs senkrecht heruntergehende Schächte den Zweck besser erfüllen als wagerechte Gallerien, und dafs auch richtig angebrachte Sprengungen gut zum Ziele führen. Verfasser bringt seine Resultate noch in verschiedentliche Beziehung zu denen anderer Forscher, woraus im Wesentlichen hervorgeht, dafs die untersuchten Kohlenlager überhaupt nicht sehr grubengashaltig sind. *Fl.*

[1]) Ann. min. [9] 8, 218—231.

Knublauch. Ueber Stickstoff und Stickstoffproducte der Kohle [1]). — Sehr zu Unrecht und eigenem Schaden kümmern sich Gasfachleute nur um Kohlenstoff und Wasserstoff der Kohlendestillation und lassen Schwefel und Stickstoff ganz aufser Acht. Und doch könnten sie ihren Betrieb bei steter chemischer Controle der geringen Verunreinigungen und deren Reinigung, speciell der Stickstoffverbindungen, zu einem weit lucrativeren machen. Die gewöhnliche Gaskohle enthält 1,3 bis 1,6 Proc. Stickstoff und davon lassen sich etwa nur 0,2 bis 0,25 Proc. nutzbringend verwerthen; denn der Stickstoff vertheilt sich etwa folgendermafsen: 50 Proc. bleiben in der Koke, welche indifferent ist, 30 Proc. kommen als freier „schädlicher Stickstoff" ins Gas, 12 bis 14 Proc. gehen in Ammoniak über, 2 Proc. bilden Cyan, $1^1/_3$ Proc. bleiben im Theer zurück. Aber diese 0,2 bis 0,25 Proc. stellen bei einer Gasanstalt, welche ca. 100000 Tonnen Kohle Jahresverbrauch hat, eine Einnahme von ca. eine viertel Million Mark dar. Nun ist aber nicht einfach aus dem Stickstoffgehalt der Kohle auf das daraus zu gewinnende Ammoniak zu schliefsen; denn wie des Verfassers eigene Laboratoriumsdestillationen zeigen, deren Resultate durch Tabellen und Figuren veranschaulicht werden, erhält man nicht nur aus verschiedenen Kohlenlagern ganz andere (von 16,4 bis 1,9 Sulfat pro 1000 Kohle) Resultate, sondern auch bei Kohlen derselben Gegend mit nahezu gleichem Stickstoffgehalt. Aus solchen Laboratoriumsdestillationen ist gleichzeitig auch die Menge „schädlicher Stickstoff" und Schwefelwasserstoff zu ersehen, und daher mit gröfserer Sicherheit die für die Anlage und speciell die Reinigungsweise passendste Kohlenart auszuwählen. Ferner ist es nöthig, die Gaswäscherei chemisch zu controliren, um keine Ammoniakverluste zu haben und den gröfsten Theil des Ammoniaks absorbiren zu lassen, denn je freier von Ammoniak das Gas in den Apparat für trockene Reinigung tritt, desto mehr Cyangas verbindet sich mit dem Eisen zu werthvollem Ferrocyankalium und desto weniger bildet sich werthloses Rhodan, desto seltener brauche die Masse erneuert zu werden und desto mehr wird die trockene Reinigung aus einem Geld kostenden, ein Geld bringendes Verfahren. *Fl.*

W. Young. Verbesserungen in der Bereitung von Leuchtgas aus Mineralölen und in Apparaten hierfür, und zur Darstellung von Wassergas [2]). — Die zur Bereitung von Wassergas und zur

---

[1]) J. f. Gasbel. 38, 753—757, 769—775. — [2]) Engl. Pat. Nr. 12355; Chem. Soc. Ind. J. 13, 934.

Zersetzung von Kohlenwasserstoffen für die Carburirung des Wassergases nöthige Wärme wird meist einer äufseren Quelle entnommen, während doch die Bestandtheile der Kohlenwasserstoffe, von denen nur ein Theil vergast wird, diese Wärme liefern können. Diese Kohlenwasserstoffe enthalten mehr Kohlenstoff, als in Gasform gebracht werden kann, und dieser Kohlenstoff wird nicht nur nicht als Wärmequelle nutzbar gemacht, sondern ruft noch sehr empfindliche Störungen im Betriebe hervor. Um dem abzuhelfen, schlägt Verfasser eine Anlage vor, welche im Wesentlichen aus einem Gasgenerator besteht, der nur zuerst mit Koks gespeist wird, während im Laufe des Betriebes der aus den Kohlenwasserstoffen abgeschiedene Kohlenstoff zur Bereitung von Wassergas dient. Man beschickt den Generator mit Koks, erhitzt ihn durch Zutritt von Luft auf die gewünschte Temperatur, und läfst dann Wasserdampf einströmen, bis das entstandene Wassergas die Luft und die Verbrennungsproducte verdrängt hat. Darauf läfst man durch einen hohen Schacht dem Wassergas entgegen die flüssigen Kohlenwasserstoffe auf den glühenden Koks herabtropfen. Dieselben werden hierbei zum Theil verdampft, zum Theil unter Abscheidung von Kohle vergast. Während der Vergasung der Kohlenwasserstoffe producirt man durch Einlassen von Dampf in den Koks nur soviel Wassergas, dafs die aus den Kohlenwasserstoffen entstandenen schweren Gase nach oben getrieben werden und nicht in den Schacht herabsinken. Gegenwart von zuviel Wassergas verhindert die vollständige Zersetzung der flüssigen Kohlenwasserstoffe durch die strahlende Wärme des Koks und die Wärme des Schachtes. Wenn die Temperatur fällt, läfst man immer weniger Kohlenwasserstoffe zutreten, giebt darauf soviel Wasserdampf hinzu, dafs genügend Wassergas gebildet wird, um die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe zu verdrängen, und bringt durch erneuten Zutritt von Luft den Generator wieder auf hohe Temperatur, damit der Cyklus der Bereitung von Generatorgas, Wassergas und gasförmigen Kohlenwasserstoffen von neuem beginnen kann. — Die in den Kohlenwasserstoffen enthaltenen werthvollen Bestandtheile, namentlich Benzol, werden ebenso wie das Wasser in den oberen Theilen des Schachtes, ohne Zersetzung zu erleiden, verdampft und werden bei der Abkühlung des erzeugten Gases abgeschieden. *Op.*

J. H. R. Dinsmore. Verbesserungen in der Gasbereitung [1]). — Es wird ein Apparat beschrieben, durch welchen Leuchtgas

[1]) Engl. Pat. Nr. 5647; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 934.

erhitzt und dann mit den erhitzten Dämpfen von Theer und Oel gemischt wird. Das Gemisch wird nochmals erhitzt. Die Erhitzungstemperatur beträgt etwa 950° C. Durch diese Behandlung sollen gleichzeitig das Volumen und die Leuchtkraft des Gases erhöht werden. *Op.*

Theodor Grothe und H. Petri. Gasreinigungsmasse [1]. — Die Gasreinigungsmasse besteht aus einer Mischung des bei der elektromagnetischen Aufbereitung als Nebenproduct gewonnenen Magneteisens (Eisenoxydoxydul) und Zinkoxyd mit dem beim Verzinken als Abfallproduct entstehenden Eisenchlorür. *Op.*

Nic. Teclu. Zur Kenntnifs der Flamme [2]. — Läfst man Leuchtgas aus spitzer Oeffnung ausströmen und zündet es an, so erhält man die bekannte gelb leuchtende Flamme mit dunklem inneren Kegel unverbrannten Gases. Schiebt man über das engere Rohr ein weiteres und hebt dieses letztere ein wenig über die zugespitzte Oeffnung des engeren Rohres, so erscheint die gewöhnliche Bunsenflamme am Ende des weiten Rohres. Bei genügend geregeltem Luftzutritt erhält man die Bunsen'sche Reactionsflamme. Der gelbleuchtende Theil ist bis auf eine gelbleuchtende Spitze durch die innere grünlich-blauleuchtende Hülle ersetzt. In diesem Stadium hat man es bereits mit zwei Flammen zu thun, die sich an der Spitze berühren; man sieht im unteren Theil einen doppelten, im oberen einen einfachen violetten Rand. Steigert man durch weiteres Heben des äufseren Rohres den Luftzutritt noch mehr, so trennen sich die Flammen auch an der Spitze. Die innere Flamme wird immer kleiner, der Zwischenraum also immer gröfser. Beide Flammen sind brennende Hüllen, in deren Innerem keine Verbrennung stattfindet. Sie unterscheiden sich dadurch, dafs die innere durch den angesaugten, mit dem Leuchtgas ausströmenden Sauerstoff, die äufsere durch den der äufseren Luft entsteht. Durch die vom Verfasser gegebene Anordnung läfst sich erreichen, dafs die innere Flamme schliefslich in die Röhre steigt, es läfst sich erreichen, dafs bei z. B. drei auf solche Weise in einander gehenden Röhren die innere Flamme bald auf der untersten, bald auf der mittleren aufsitzt, ja sogar bei bestimmter Luft- und Gasregulirung auf- und abtanzt, ohne dafs eine Aenderung der Zuführungen nöthig ist. Während dieser Zeit bleibt die obere Flamme auf der obersten Röhre ruhig stehen. Vermindert man aber jetzt den Gaszutritt, so verschwindet die obere Flamme mit pfeifendem Ton, macht

---

[1] D. R.-P. Nr. 78898. — [2] J. pr. Chem. [N. F.] 52, 145—160.

einem blaugrauen Rauch Platz, erscheint indessen in wechselnder Höhe über oder auf der Röhre, wenn man jetzt wieder mehr Gas zuführt. Bei deutlich ausgeführter Trennung der Flammen sieht man im Anschlufs an die untere über dieser eine gelbliche Flamme, die im Gegensatz zu allen anderen massiv und nicht nur brennende Hülle ist. Diese kann man auch dadurch sichtbar machen, dafs man auf die obere Röhre ein Eisendrahtnetz legt, welches durch seine Abkühlung verhindert, dafs die Flamme in die Röhre steigt. Die untere Flamme plattet sich in diesem Falle immer mehr ab und verschwindet im Drahtnetz, nach ihr erleidet langsam die gelbliche Flamme dasselbe Schicksal, wobei aber das Netz wegen der massiven Natur der Flamme glühend wird. Schliefslich ist noch eine weifsglühende Flamme zu erkennen, die seitlich entweicht. Diese hält Verfasser für Verbrennung minimaler Mengen Leuchtgas in viel überschüssiger Luft. Er kommt darauf nicht weiter zurück. Dieses alles sind Vorlesungsversuche, die Natur der Flamme aufzuklären. Im Wesentlichen kommen nur zwei Flammen in Betracht, die Wasserstoff- und Kohlenoxydflamme, denn die Flamme ist aufser der Gelbfärbung durch ausgeschiedenen Kohlenstoff blau und selbst Methan leuchtet schwach gelblich. Diese beiden Flammen, die am Rande der gewöhnlichen leuchtenden Flammen erscheinen, erhitzen die Leuchtgasschicht bis zur Zersetzung und zum Erglühen des abgeschiedenen Kohlenstoffs. Wird nun mit Luft gemischtes Leuchtgas entzündet, so unterscheidet man je nach der Luftmenge mehr oder weniger deutlich geschieden eine innere und äufsere Flamme; beides sind sowohl Wasserstoff- wie Kohlenmonoxydflammen. Die weiteren Erscheinungen sind abhängig von der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasgemenges, mit welcher auch die Steigerung der Luftzufuhr und die Zunahme des Flammenabstandes wächst und von der Verbrennungsgeschwindigkeit des zur Verbrennung kommenden Gasgemenges. Ist letztere gröfser, so steigt z. B. die untere Flamme in die innere Röhre und umgekehrt und auch die obere Flamme ist, wie ihr Erscheinen in der Luft beweist, davon abhängig. Da aber die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gemenges von Sauerstoff mit Wasserstoff gröfser ist als die mit Kohlenmonoxyd, so steigt die obere reine Wasserstoffflamme eher herab und bildet die gelblich gefärbte massive Flamme über der unteren (die gelbliche Färbung kommt von Sonnenstäubchen), während schliefslich die obere Flamme reine Kohlenoxydflamme ist. Bei der Wasserstoffflamme ist die obere voluminöser als die untere, umgekehrt bei der Kohlenoxydflamme. Auch die Farben der

einzelnen Schichten lassen sich aufser der Lichtwirkung des Kohlenstoffs auf den gelbröthlichen Farbenton der Wasserstoffflamme und den bläulichen der Kohlenoxydflamme zurückführen; die Verhältnisse werden aber durch das Entleuchtungsvermögen des Stickstoffs, Kohlendioxyds und Wasserdampfs complicirt. *Fl.*

Lewis T. Wright. Eine Eigenschaft der nichtleuchtenden Luft-Gasflamme [Bunsenflamme [1])]. — Verfasser constatirt, dafs er die Trennung der beiden Flammen (siehe vorstehendes Referat) bereits im Jahre 1887 discutirt hat und bestätigt die Resultate. Er stellt fest, dafs man eine constante Stellung der inneren Flamme im Glasrohr erhält ohne Rücksicht auf die Ausflufsgeschwindigkeit des Gasgemisches. Dagegen bildet sich bei gröfserer Geschwindigkeit mehr Kohlendioxyd und weniger Kohlenmonoxyd. *Fl.*

Lewis T. Wright. Ueber die Wirkung von Kohlenstoffdampf in Leucht- und anderen Kohlenwasserstoffflammen und andere interessante Einzelheiten bei der Erzeugung von Leuchtgas [2]). — Das Bestreben der Gasfachleute geht schon lange dahin, eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung des Gases und seiner Leuchtwirkung herauszufinden. Man hat dabei nur Folgendes übersehen: 1. sind die photometrischen Resultate verschiedener Institute nicht vergleichbar, weil die Methode keine einheitliche ist; 2. sind im Leuchtgas aufser Methan noch andere Paraffine enthalten; 3. haben auch alle diese Paraffine inclusive Methan ganz bedeutende Leuchtkraft, zumal wenn man die richtige Gasgeschwindigkeit und den richtigen Brenner findet; 4. und hauptsächlichst kann man überhaupt von einer inneren, dem Gase unter allen Umständen eigenthümlichen Leuchtkraft eines Gases gar nicht sprechen. Jedes Gas bedarf eines anderen Brenners. Wird zu viel Luft zugeführt, verliert die Flamme ihre Leuchtkraft; wird überhitzte Luft zugeführt, so steigt sie dagegen bedeutend. Im Allgemeinen gut leuchtende Gase dürfen nur aus feiner Oeffnung ausströmen, sonst russen sie. Schlechte Gase müssen eine dicke Flammenschicht haben, also aus flachen Brennern brennen, um ihr Leuchtmaximum zu erzeugen. Aus diesen Gründen kann man auch die Leuchtkraft eines Gemisches nicht aus der Leuchtkraft seiner Componenten berechnen, denn diese Mischung bedarf eben wieder eines anderen Brenners und anderer Flammendicke, welche für die Componenten nicht passen. Es ist nicht richtig, dafs die Leuchtkraft eines Gases abhängig ist von der

---

[1]) Chem. News 71, 239. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 103—109.

Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Ebenso wenig kann Verfasser seine Theorie, dafs der gesammte, also auch als Kohlenmonoxyd, ursprünglich vorhandene Kohlenstoff ein Mafs der Leuchtkraft ist, aufrecht erhalten. Dagegen ist annähernd folgende Beziehung aufzustellen. Wird ein Gas unter Vermeidung überhitzter Luft in einer für das betreffende Gas passenden Geschwindigkeit und in einem Brenner, der die beste Flammendicke und Kerzenstärke erzeugt, verbrannt, so ergiebt sich für einen Cubikfufs wirksamen Kohlenstoffdampfes 6,6 bis 6,7 Kerzen im Durchschnitt, wobei unter „wirksamen“ nur der an Wasserstoff gebundene Kohlenstoff gemeint ist. Die Zahl der Kerzen schwankt in des Verfassers eigenen Versuchen mit einer Anzahl theils reiner Kohlenwasserstoffe, theils technischer Gase zwischen 6,2 und 7,1 Kerzen. Indem nun Verfasser die veröffentlichten Versuche anderer Forscher, wo Analyse des Gases und Leuchtkraft angegeben ist, auf den wirksamen Kohlenstoffdampf reducirt, findet er seine Ansicht annähernd bestätigt, während er grofse Differenzen, z. B. einmal 2,7 Kerzen, damit zu erklären im Stande ist, dafs die Gaszusammensetzung nicht für den Brenner geeignet war. (Es handelte sich um eine Serie von Versuchen mit Aethylen und Wasserstoff in verschiedener procentischer Zusammensetzung im Argandbrenner, wobei bei einem Gehalt von 23,89 Proc. Aethylen auch die Kerzenstärke von 15,76 auf 7,16 plötzlich fiel.) Auch die Aufbesserungsmittel wie Oelgas und Benzol geben für sich allein ungefähr 7 Kerzen für 1 Cubikfufs wirksamen Kohlenstoffdampf im Durchschnitt einer Reihe von Versuchen anderer Forscher unter Weglassung der Angabe Knublauch's, aus der sich 29 Kerzen berechnen würden. Zum Schlufs bemerkt Verfasser, dafs man durch höhere Temperaturen bei der Destillation dem Gase höhere Leuchtkraft geben kann und dabei billiger fährt als mit Aufbesserungsmitteln und dafs man der steigenden Concurrenz des elektrischen Lichtes besser durch besser leuchtendes Gas als durch billigeren Preis begegnen könne. *Fl.*

T. Stenhouse. Bericht über Experimente mit flüssigen Gasverbesserungsmitteln [1]). — Das verwendete Gas von etwa 16 Kerzen Leuchtkraft wurde durch zwei Flaschen geleitet, die jede mit einem Stopfen geschlossen waren, durch welchen ein bis auf den Boden reichendes und ein direct am Stopfen endendes Rohr ging. In die eine kleine Flasche führte ein dünnes Rohr, das mit einer Bürette in Verbindung stand, tropfenweise das flüssige Ver-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 435—436.

besserungsmittel ein, welches durch die Hitze eines Wasserbades, auf welchem diese Flasche stand, verdampft und von dem durch das lange Rohr eintretenden Gase mitgerissen wurde. Die zweite Flasche, in welche das Gas durch das kurze Rohr eintrat, gab Gelegenheit zur Durchmischung. Wenn 5 Cubikfufs pro Stunde verbrennen, genügt ein Tropfen Benzol alle 20 Secunden, um die Leuchtkraft um 2 Kerzen zu erhöhen. Indem nun photometrisch das gleichmäfsige Leuchten controlirt und aus der Bürette die Flüssigkeit, aus dem Gasometer die Gasmenge abgelesen wird, ergiebt sich, dafs 1 Gallone Handelsbenzol im Stande ist, 12500 Cubikfufs Gas um eine Kerzenleuchtkraft zu verbessern, dagegen „carburine“ von 0,680 spec. Gew. nur 5700. Ersteres ist also preiswerther. *Fl.*

Wilfried Irwin. Die chemische Zusammensetzung von Gasaufbesserungsmitteln und ihre Beziehung zu deren Werth als solche [1]). — Um den Werth der verschiedenen Aufbesserungsmittel kennen zu lernen, verwendet Verfasser zunächst Gas, welches durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure entleuchtet ist, dann Wasserstoff und Wassergas. Die Gase werden über die siedenden Flüssigkeiten geleitet, es wird das Volumen des Gases, das Gewicht der absorbirten Flüssigkeit, die Zeit, die Kerzenstärke der Flamme und Ausflufsgeschwindigkeit notirt und aus diesen Daten berechnet, wie viel Aufbesserungsmittel nöthig sind, um überhaupt Leuchteffect zu erzielen, dann wie viel Gramm Flüssigkeit im Liter Gas eine Kerzenstärke erzeugen. Dabei wird nur der Brenner Union jet Bray Nr. 4 benutzt. Die Resultate lassen sich in folgender Tabelle vereinigen:

an	Zur Erzeugung eines Effectes werden gebraucht bei			Es sind pro Kerze im Liter Gas Gramm nöthig bei		
	entleuchtetem Kohlengas	Wassergas	Wasserstoff	entleuchtetem Kohlengas	Wassergas	Wasserstoff
Benzol	0,018	0,075	0,065	0,0034	0,006	0,0028
Toluol	—	—	—	0,0033	—	—
Xylol	—	—	—	0,0027	—	—
Naphtalin . .	0,010	—	—	0,0020	—	0,0026
Hexan	0,028	—	—	0,0115	—	0,121 gaben nur 0,2 Kerzen

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 546—550.

Daraus ergiebt sich: Die Menge des Kohlenstoffs im Molekül im Verhältnifs zum Wasserstoff ist nicht proportional der Leuchtkraft. Denn das Verhältnifs ändert sich von Benzol zu seinen Homologen umgekehrt wie diese. Die Menge des an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffs ist kein Prüfstein für die Leuchtkraft, denn sie ist in dem Gemenge Naphtalin + Wasserstoff trotz hellerer Flamme kleiner als im entleuchteten Gase. Die Ansicht Lewes' (Referat weiter unten), dafs im unteren Theile der Flamme die Kohlenwasserstoffe in Acetylen und Methan zerfallen, welches letztere erst im obersten Theile weiter in leuchtende Componenten gespalten wird, scheint durch die Form der Flammen, die Verfasser im Bilde vorführt, bestätigt. Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden scheint eine dreimal gröfsere, Kohlenstoff an Sauerstoff (dafür wurde ein besonderes Experiment mit Phenol ausgeführt) eine dreimal kleinere Leuchtfähigkeit zu besitzen als in Verbindung mit Wasserstoff, denn Naphtalin leistet mehr als Benzol und seine Derivate. Bei Gegenwart von viel Kohlenmonoxyd ist Benzol ein schlechteres Verbesserungsmittel; siehe Wassergas. Im zweiten Theile seiner Arbeit stellt Verfasser zunächst die verbessernden Fähigkeiten von Benzol auf gewöhnliches Leuchtgas, wie sie von verschiedenen Forschern gefunden worden sind, zusammen. Dabei ergaben sich grofse Verschiedenheiten, die auf die Verschiedenheit des zu verbessernden Gases und auf die Verschiedenheit der benutzten Brenner zurückzuführen sind. Aus des Verfassers eigenen diesbezüglichen Versuchen ergiebt sich nämlich, während 1 Gallone Benzol 10000 Cubikfufs entleuchtetes Gas um 4 Kerzenstärken verbessert, bewirkt dasselbe Quantum bei gewöhnlichem Leuchtgas aus Manchester im Union jet 2,7 Kerzen, im Argand nur 0,5 und Hexan 0,62 Kerzen im Union jet. Es scheint danach fast, als würde Benzol bei Gegenwart von viel Olefinen keinen Verbesserungswerth haben, und als ob für olefinreiche Gase die im Laboratorium gefundene Leuchtkraft nicht aus den gewöhnlichen Union jet-Brennern ausstrahlen würde. Daraus würde es sich leicht erklären, wieso in Paris trotz nur 14 Kerzen hellen Gases, das aber seine Leuchtkraft fast nur Benzol verdankt, die Laternen heller brennen als in Manchester mit seinen 16 bis 18 Kerzengas olefinreicher Zusammensetzung. *Fl.*

H. Bunte. Zur Carburationsfrage [1]). — Der Verfasser hatte früher vorgeschlagen, zur Aufbesserung der Leuchtkraft des Leuchtgases als Carburationsmittel Benzol zu verwenden. Dieser Vor-

[1]) J. f. Gasbel. 38, 454—455.

schlag ist seitdem im grofsen Mafsstabe praktisch erprobt worden und hat sich bewährt. Zum weiteren Studium der Gascarburirung sind nun auf Veranlassung des Verfassers von L. Walther Versuche über die Carburation von Wassergas und seinen Componenten durch verschiedene Kohlenwasserstoffe angestellt worden. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Untersuchtes Gas	Verbrauch von Carburationsmittel (in Gramm) für ein Hefnerlicht und Stunde			
	Aromatische Kohlenwasserstoffe		Paraffine	
	Benzol	Toluol	Pentan	Hexan
Wasserstoff	0,96	1,08	3,67	3,43
Kohlenoxyd	1,31	1,26	5,64	5,11
Wassergas	1,09	1,00	4,64	3,84

Es ist bei den untersuchten Gasen die zur Erzielung des gleichen Effectes erforderliche Menge Carburationsmittel wesentlich gröfser als bei entleuchtetem Leuchtgas, welches viel Methan enthält. Verbessert kann die Carburationswirkung werden durch „Fixirung“ oder „Ueberhitzung“, d. h. dadurch, dafs das mit Paraffinen carburirte Gas vor dem Verbrennen auf ca. 600 bis 650° erhitzt wird; hierbei findet eine Zerlegung der Kohlenwasserstoffe unter Volumenvermehrung statt, die derart wirkt, dafs im Ganzen ein höherer Leuchteffect erzielt wird, trotzdem die absolute Leuchtkraft des fixirten Gases abgenommen hat. *Kpl.*

Vivian B. Lewes. Die Ursache des Leuchtens in den Flammen der Kohlenwasserstoffgase[1]. — Zwei Theorien giebt es zur Erklärung des Leuchtens. Die eine, dafs Kohlenstoffpartikelchen, welche durch Zersetzung der Gase entstehen, ins Glühen gerathen; die andere, dafs sich die Gase zu Nebeln complicirter Zusammensetzung polymerisiren. Der letzteren Theorie steht schon die Thatsache entgegen, dafs die höher molekularen Kohlenwasserstoffe schon bei Temperaturen in einfachere zerfallen, die weit unter den in der leuchtenden Zone der Flammen herrschenden liegen. Die erste Theorie bedarf aber noch der Ergänzung und zwar durch des Verfassers „Acetylentheorie“. Schon die Thatsachen, dafs Acetylen selbst die leuchtendste Flamme hat und dafs ferner bei allen Flammen der Gehalt an Acetylen an dem

[1] Lond. R. Soc. Proc. 57, 450—468.

Punkte, wo das Leuchten eintritt, bis 80 Proc. aller noch vorhandenen Kohlenwasserstoffe beträgt, drängen zu der Vermuthung, dafs dieser Kohlenwasserstoff eine wesentliche Bedeutung für das Leuchten hat. Dafür sprechen aber noch folgende Erscheinungen und Experimente. Da Aethylen im Molekül ebenso viel Kohlenstoff enthält wie Acetylen, die mittlere Temperatur seiner Flamme aber viel höher als die des Acetylens ist, so ist es ohne Zuhülfenahme einer anderen Annahme nicht zu erklären, dafs doch die Acetylenflamme so viel mehr Leuchtkraft hat. Diese Annahme besteht darin: Jedes Gas erwärmt sich beim Aufsteigen aus dem Brenner und zerfällt dabei mehr oder weniger in Acetylen und Wasserstoff; ist nun die Temperatur so weit gestiegen, dafs jetzt Zerfall des Acetylenmoleküls eintreten kann, so geschieht dies mit einer solchen Plötzlichkeit und solchen Wärmeentwickelung gemäfs der endothermen Bildung von Acetylen, dafs die erzeugte Wärme sich nur den Spaltungsproducten des Acetylens mittheilt, ohne die Durchschnittstemperatur der Flamme zu erhöhen und die Kohlenstoffpartikelchen zu um so stärkerem Leuchten bringt, je mehr Acetylen im Gasgemisch vorhanden ist. Ist indessen die Mischung der Gase eine derartige, dafs das Acetylen verbrennt, ehe es zum Zerfall kommt, dann erhält man nicht leuchtende Flammen. Verfasser stellt zur Erhärtung dieser Theorie Experimente an. Bei plötzlichem Zerfall des Acetylenmoleküls durch Explosion von Knallquecksilber tritt ein starkes Leuchten auf. Bei langsamem Erhitzen eines Rohres, durch welches Acetylen streicht, wurde festgestellt, dafs sich bei ca. 800° Kohlenstoff abschied, der intensiv leuchtete, aber bald erlosch, trotzdem das Gas weiterhin über weit heifsere Zonen des Rohres geleitet wurde. Wurde das Acetylen mit anderen Gasen vermischt, so trat die Abscheidung des Kohlenstoffs erst bei weit höheren Temperaturen ein. Die Flamme des Cyangases ist im Allgemeinen nicht leuchtend. Läfst man aber Cyangas direct in die heifseste Stelle einer Wasserstoffflamme eintreten, so leuchtet sie intensiv. Dieser Versuch wurde angestellt, um den Einwand zu entkräften, dafs ja nach der Theorie des Verfassers das noch mehr endotherme Cyan noch heller brennen müfste. Dies ist eben auch der Fall, wenn man Cyangas gleich einer Temperatur aussetzt, bei der es ohne vorher zu verbrennen zerfällt, Bedingungen, die bei einem gewöhnlichen Brenner nicht gegeben sind. Zum Schlufs giebt Verfasser eine Berechnung von Leuchtstärken reiner Kohlenwasserstoffgase aus ihren Bildungswärmen, die mit den beobachteten annähernd übereinstimmen. *Fl.*

Arthur Smithells. Ueber Temperaturen in Flammen und die Acetylentheorie bei leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen [1]). — Verfasser wendet sich gegen die Acetylentheorie Lewes' (siehe vorst. Referat) mit folgenden Einwendungen: 1. Lewes gründet seine Theorie in der Hauptsache auf Temperaturmessungen in Flammen durch das Le Chatelierthermoelement (Platin-Platinrhodium). Man kann aber eigentlich von Flammentemperaturen im Allgemeinen nicht sprechen, da die Flamme gar nicht ihre Gestalt beibehält und demnach die Löthstelle des Thermoelements während der Versuche in eine andere Zone geräth, die eine ganz andere Temperatur zeigt. Ferner läſst sich gar nicht vermeiden, selbst bei des Verfassers diesbezüglichen genauest arrangirten Versuchen, daſs die Leitungsdrähte in eine Zone noch höherer Temperatur gerathen und also zuviel gefunden wird. Lewes aber giebt nichts an über die Art, wie er seine Versuche angestellt hat und Verfasser findet, daſs man nach der gewöhnlichen Arbeitsweise ganz unzuverlässige Zahlen erhält und sogar mitunter eine verhältniſsmäſsig niedere Temperatur, wo ein an dieselbe Stelle gehaltener dünner Platinrhodiumdraht bereits schmilzt. Bei genauen Versuchen ergiebt sich, daſs die Acetylenflamme, ebenso wie jede andere, von einer nicht leuchtenden Zone viel höherer Temperatur umgeben ist. 2. Wenn auch an der Stelle eintretenden Leuchtens bis 80 Proc. aller vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe Acetylen sind, so ist es doch absolut nur ca. 1,5 Proc. des ganzen Gasgemisches, welchem geringen Antheil schwerlich die groſse Rolle zugeschrieben werden könne. 3. Aus dem Umstande, daſs Acetylen und Aethylen dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül haben, ist nicht zu schlieſsen, daſs in der Zeiteinheit die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome zur Abscheidung kommen müsse, weil ihre Diffusionsgeschwindigkeit und Brennbarkeit nicht zu vernachlässigen sind. Die beiden Gase erfordern schon verschiedene Brenner, um ihre höchste Leuchtkraft zu entfalten. 4. Die thermochemischen Erwägungen von Lewes sind nicht verständlich. Entweder der Zerfall der Acetylenmoleküle erfolgt derart rasch, daſs wirklich die dabei frei werdende Wärme auf den Zerfallproducten allein zur Erscheinung tritt, dann kann man nicht von leuchtenden Kohlenpartikelchen reden, sondern von leuchtenden Kohlenstoffatomen oder Gasen; oder aber die Kohlenstoffatome setzen sich zu festen, glühenden Theilen zusammen, so kann die Temperatur der Flamme nicht niedrig

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1049—1062.

bleiben. 5. Der Versuch mit dem Cyangas würde eher beweisend sein, wenn er richtig ist. Verfasser konnte aber bei exacter Wiederholung des Versuches nur eine minimale Lichtwirkung feststellen, deren Spectrum und sonstige Eigenschaften dieselben waren, als wenn man Ammoniak in Wasserstoff verbrennen liefs. Verfasser bleibt also nach wie vor bei seiner Ansicht bestehen. Man hat in jeder Flamme zwei durch eine Schicht unverbrannten Gases getrennte Flammen zu unterscheiden. An dem Mantel der äufseren Flamme tritt durch die Hitze des verbrannten Wasserstoffs und Kohlenmonoxyds Zersetzung der noch unverbrannten Kohlenwasserstoffe ein, der ausgeschiedene Kohlenstoff kommt in um so stärkeres Glühen, je höher die Temperatur des Mantels ist. Durch Wärmestrahlung werden die innen aufsteigenden Gase erwärmt. *Fl.*

W. Wedding. Die Lichtentwickelung von Acetylen und Leuchtgas [1]). — Die aus drei verschiedenen *Carbid*proben erhaltenen Acetylenmengen variirten zwischen 64,5 und 254,3 Liter pro Kilogramm. Untersucht wurde die Leuchtkraft von Gemischen des Acetylens mit Luft und Leuchtgas in einfachen und Regenerativbrennern. In dem letzteren wurden pro 1 Hfl. nur 0,632 Liter Acetylen verbraucht. — Schon durch einen Zusatz von 4 Proc. Acetylen wird die Leuchtkraft des Leuchtgases auf das Doppelte erhöht. — Die *Kosten* für die *Acetylenbeleuchtung* würden sich bei den geltenden Carbidpreisen — besonders im Vergleich zum Gasglühlicht — sehr hoch stellen, wie eine ausführliche Berechnung zeigt, deren Einzelergebnisse im Original nachzusehen sind. *Kpl.*

H. Bunte. Neue Erscheinungen auf dem Gebiete der Gasbeleuchtung [Argon, Thoriumoxyd, Acetylen und Benzol] [2]). — Nach eingehender Schilderung der Entdeckung des *Argons* und seiner Eigenschaften geht der Verfasser zur Besprechung des *Gasglühlichtes* über, wobei besonders die Beschaffung des *Thorium*materials und die Preisverhältnisse auf diesem Gebiete Berücksichtigung finden. Hieran schliefst sich eine Uebersicht über *Calciumcarbid* und die verschiedenen Verwendungsarten des *Acetylens*, sowie einige Bemerkungen über *Carburation von Leuchtgas durch Benzol.* *Kpl.*

H. Bunte. Untersuchung verschiedener Gasglühlichter [nach Versuchen von Scharrer] [3]). — Es wurde die Lichtwirkung von Glühstrümpfen einer gröfseren Anzahl von Firmen festgestellt,

---

[1]) J. f. Gasbel. 38, 273—276. — [2]) Daselbst, S. 545—549, 561—565. — [3]) Daselbst, S. 451—454.

wobei bestimmt wurde 1. die *absolute Leuchtkraft* in Hfl.; 2. die Leuchtkraft bei 100 Liter Gasverbrauch in Hfl., und 3. der Gasverbrauch pro Hefnerlicht und Stunde in Litern. Die absolute Leuchtkraft der verschiedenen Glühlichtmäntel in der ersten Brennstunde schwankte zwischen 71,3 und 32,4 Hfl.; nach 1000 Brennstunden war nur die Hälfte der untersuchten Brenner überhaupt noch brauchbar, bei allen war die Leuchtkraft bis auf ca. 20 bis 25 Hfl. gesunken. — Die in Tabellen und einer Curventafel zusammengestellten Versuchsresultate müssen im Original nachgesehen werden. *Kpl.*

G. P. Drofsbach. Zur Chemie der Gasglühlichtoxyde [1]. — Die Auerstrümpfe werden jetzt hauptsächlich aus brasilianischem Monazitsand gefertigt, einem Mineral, das aus 60 bis 70 Proc. Ceritoxyden, $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc. Thorerde und erheblichen Mengen Terbiumoxyd und den übrigen Erden der Yttriumgruppe besteht. Die Ceritoxyde allein, obwohl stärker leuchtend, sind nicht verwendbar, weil unbeständig, indem sie Kohlensäure und Wasser anziehen. Ebenso wenig bestehen die Auerstrümpfe aber aus reiner Thorerde, wie vielfach angenommen wird, sondern es sind gerade Terbiumoxyd und die anderen Oxyde der Yttriumgruppe, welche dem Strumpf höheren Glanz, Geschmeidigkeit, also gröfsere Dauer verleihen und die Farbe corrigiren. Nun theilen aber diese Oxyde mit der Thorerde die Eigenschaft, durch Carbonate gelöst zu werden, aus welcher Lösung sie weder durch Ammoniak noch durch Verdünnung gefällt werden. In Folge dessen ist der Nachweis, dafs Thornitrat des Handels rein ist, nur durch eine indirecte Methode möglich. Das krystallisirte Thornitrat giebt beim Glühen 37,95 Proc., das bei 100° bis auf 4 Mol. Krystallwasser getrocknete Nitrat 47,84 Proc. rein weifse Thorerde, welche kein Spectrum zeigt. Ein höherer Glührückstand bedeutet eine Verunreinigung mit den verwandten Yttriumerden, deren Höhe man annähernd berechnen kann aus dem Unterschiede ihrer Molekulargewichte. Immerhin gestatten die wenig basischen Eigenschaften der Thorerde eine qualitative Bestimmung etwaiger Verunreinigung durch verwandte Elemente. Wird nämlich stark verdünnte Thorerdelösung mit Ammoniak so fractionirt gefällt, dafs nur acht Zehntel der vorhandenen Oxyde abgeschieden werden und bleibt der Niederschlag unter stetem Rühren ohne Erwärmung mit der Flüssigkeit in Berührung, so bleiben die Oxyde der Yttriumgruppe in Lösung und zeigen nach dem Concentriren der Lösung ihre charakteristischen

[1] J. f. Gasbel. 38, 481—483.

Spectra. Das Zirkonium unterscheidet sich durch die Löslichkeit seines Hydrofluorides. *Fl.*

E. Glinzer. Ueber das Auer'sche Gasglühlicht [1]. — Die Versuche, durch Erhitzen fester Körper Licht zu erzeugen, reichen bis in das Jahr 1826 zurück; einen technischen Erfolg aber haben diese Versuche, bei denen mit *Glühkörpern von Kalk*, *Magnesia* oder *Platingeweben* u. s. w. gearbeitet wurde, nicht gehabt. Erst die Anwendung der *seltenen Erden* durch Auer von Welsbach hat zu einer brauchbaren Incandescenzbeleuchtung geführt. Die seltenen Erdmetalle *Cer*, *Lanthan*, *Didym*, *Yttrium*, *Erbium*, *Zirkon*, und *Thorium*, von denen für die Beleuchtungstechnik besonders das letztere wichtig ist, finden sich in einer Anzahl seltener Mineralien, z. B. *Thorit*, *Orangit*, *Monazit*, *Cerit*, *Euxenit*, *Gadolinit*, *Orthit* etc., von denen eine gröfsere Anzahl von Analysen mitgetheilt werden. Die Herstellung der „Glühstrümpfe" erfolgt durch Tränken eines Baumwollengewebes mit einem passend gewählten Gemisch der Nitrate der seltenen Erden, Formen desselben und Veraschen der organischen Substanz, wobei dann ein cylinderförmiges, oben geschlossenes Aschenskelett zurückbleibt. Die Farbe des erzeugten Lichtes hängt von der Zusammensetzung des Erdgemisches ab; sie läfst sich in Folge dessen in ziemlich weiten Grenzen variiren. Vom hygienischen Standpunkte ist gegen das Gasglühlicht nichts einzuwenden, da besondere, ausgedehnte Versuchsreihen gezeigt haben, dafs es keinerlei Producte unvollkommener Verbrennung *(Kohlenoxyd)* producirt. Der Auer'sche Glühstrumpf bindet einen Theil der aus dem Gase sich bildenden schwefligen und Schwefelsäure. *Kpl.*

F. Westphal. Ueber das Leuchten des Gasglühlichtes [2]. — Die starke Lichtentwickelung im Auer'schen Glühstrumpf kommt nach der Ansicht des Verfassers nicht lediglich durch die Flammentemperatur zu Stande, sondern dadurch, dafs die Erdoxyde bei der Verbrennung des Gases als Sauerstoffüberträger wirken. *Kpl.*

Wilh. Gentsch. Gasglühlicht, dessen Geschichte, Wesen und Wirkung [3]. — Der Verfasser bespricht zunächst eingehend die Vorläufer des heutigen Gasglühlichtes und geht sodann über zu einer Schilderung über die Zusammensetzung und die Fabrikation der Glühkörper. Für den Chemiker ist besonders der Abschnitt über die „Zusammensetzung" von Interesse. — Der zweite Theil

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 185; J. f. Gasbel. **38**, 295—299, 310—313. — [2] J. f. Gasbel. **38**, 363. — [3] Dingl. pol. J. **295**, 193—201, 217—224.

der Arbeit ist den verschiedenen Brennern für gasförmige und flüssige Brennstoffe gewidmet. *Kpl.*

Frank Clowes. Zusammensetzung von Gemischen brennbarer Gase mit Luft an ihrer unteren und oberen Grenze der Explosivität[1]). — Verfasser stellt bei verschiedenen brennbaren Gasen fest, welche Gemische mit Luft explosiv sind. An die Mischung wird bald von oben, bald von unten her eine Flamme herangebracht und einerseits die Grenzmischung festgestellt, wo die Flamme im Brenner zurückschlägt und andererseits, wo sie nur bei weiter Luftzuführung von aufsen weiter brennt. Verfasser erhält dabei, umgekehrt nach ihrer Explosionsgefahr geordnet, folgende Grenzzahlen in Procenten. Methan 5 und 13, Aethylen 4 und 22, Leuchtgas 5 und 28, Wassergas 9 und 55, Kohlenmonoxyd 13 und 75, Wasserstoff 5 und 72. Die Explosionsgefahr ist geringer, wenn die Flamme von oben kommt. *Fl.*

Frank Clowes. Zusammensetzung von Luftgemischen, welche, durch die Flamme selbst erzeugt, ihr Verlöschen veranlassen[2]). — Im Anschlufs an eine frühere Arbeit[3]), in welcher die Zusammensetzung künstlich erzeugter, die Flamme zum Verlöschen bringender Luftgemische bestimmt wurde, stellt Verfasser folgende Versuche an. In einer beiderseits offenen Glasglocke, die mit der breiten Seite in Quecksilber gesteckt, auf der oberen, schmalen durch einen Gummistopfen verschlossen ist, brennt die betreffende Flamme und erzeugt sich selbst das verlöschende Luftgemisch. Durch den Gummistopfen geht einerseits ein Quecksilbermanometer, andererseits ein Glasrohr mit Hahn. Mit Hülfe dieses Apparates kann — durch Heben oder Senken der Glocke — der im Manometer angezeigte Druck gleich erhalten werden und sobald die Flamme ausgegangen ist, das in der Glocke befindliche Gas durch das Hahnrohr in eine Hempel'sche Gasbürette übergeführt werden. Es ergiebt sich, dafs das Gas nahezu dieselbe Zusammensetzung hat, wie die künstlichen Mischungen, dafs es ferner bei den gewöhnlichen Flammen auch nahezu dieselbe Zusammensetzung hat wie die von Menschen ausgeathmete Luft. Da nun aber letztere immer noch von Menschen ohne Schädigung eingeathmet werden kann, so ergiebt sich, dafs das Ausgehen einer Flamme an sich kein Zeichen dafür ist, dafs die Atmosphäre für den Menschen schädlich ist. Die Zusammensetzung des Gases ist für verschiedene Flammen folgende:

---

[1]) Chem. News 72, 288; Chem. Soc. Ind. J. 14, 1024. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 353—357. — [3]) JB. f. 1894, S. 490.

Procentgehalt an:	O_2	N_2	CO_2
bei absolutem Alkohol .	14,9	80,7	4,35
„ Methylalkohol . . .	15,6	80,25	4,15
„ Lampenöl	16,4	80,5	3,1
„ Kerze	15,7	81,1	3,2
„ Wasserstoff	5,5	94,5	—
„ Kohlenoxyd	13,35	74,4	12,25
„ Methan	15,6	82,1	2,3
„ Steinkohlengas . . .	11,35	83,75	4,9

Fl.

Clowes und E. Feilmann. Verlöschende Atmosphären von Flammen selbst erzeugt[1]). — Der Inhalt deckt sich mit vorstehend referirter Arbeit. *Fl.*

H. Bunte. Ueber die Verbrennungsproducte von Gasflammen [nach Versuchen von A. Weber und Haber][2]). — Bei der Analyse der unter möglichster Vermeidung von Luftbeimengungen aufgesammelten Verbrennungsproducte von *Argand-*, *Petroleum-* und *Gasglühlichtbrennern* zeigte sich, dafs in der Nähe der Rufsgrenze die Luftausnutzung — besonders bei den ersteren — eine fast vollständige ist, d. h. in den Abgasen findet sich nur wenig Sauerstoff (ca. 3,5 bis 8 Proc.). Jedenfalls aber sind in den genannten Leuchtflammen *Producte unvollkommener Verbrennung*, speciell *Kohlenoxyd*, kaum nachweisbar, die *Verbrennung ist also eine vollkommene.* — Der erwähnte geringe Sauerstoffgehalt beim Gasglühlicht läfst sich nur constatiren, wenn man die verbrannten Gase direct oberhalb des Glühmantels ansaugt; sammelt man sie vom oberen Ende des Cylinders, so findet man — wegen der angesaugten Luft — einen gröfseren Sauerstoffgehalt. Wesentlich andere Verhältnisse können bei *Heizflammen*, d. h. bei stark gekühlten Flammen eintreten, bei denen, wie im Bunsenbrenner, ein Gas-Luftgemisch verbrannt wird. Hier findet eine relativ vollständige Verbrennung nur statt, wenn das Gemisch von Gas und Luft eine Zusammensetzung besitzt, die sich der Zusammensetzung eines explosiblen Gemisches (20 Vol. Gas — 80 Vol. Luft) stark nähert. Schon bei einem Verhältnifs von 40 Vol. Gas zu 60 Vol. Luft enthielten die Verbrennungsproducte 0,468 Vol.-Proc. „unverbrannte Gase“ (berechnet auf CO); diese Verhältnisse liefsen sich besonders deutlich an einem Teclubrenner mit veränderlicher Luftzuführung feststellen. — Bei verschiedenen Gasglühlicht-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 345—346. — [2]) J. f. Gasbel. 38, 449—451.

brennern betrug die Luftbeimischung mindestens 70 Proc., woraus schon auf vollständige Verbrennung in denselben geschlossen werden kann. *Kpl.*

Lewis T. Wright. Ueber angebliches Entweichen von Kohlenoxyd und unverbranntem Kohlenstoff aus Steinkohlengasflammen [1]. — Verfasser hält solches Entweichen, wenn wirklich zu constatiren, für die Folge leicht abstellbarer Fehler der beutzten Brenner. Aus der Spitze der Flamme selbst kann man nicht die Gase entnehmen, wie Prof. Vivian B. Lewes that, da man dann in Folge der Aenderung der Flammenhöhe sicher in Partien unvollkommener Verbrennung geräth. Gréhant hat zuerst auch Kohlenoxyd in den Verbrennungsgasen des Auerbrenners constatirt, später jedoch eine Vergiftungsgefahr für ausgeschlossen erklärt. Seine ersten Zahlen werden zwar von W. Thomson, der die Verbrennungsgase über Kupferoxyd leitete, bestätigt. Verfasser konnte indessen bei seinen Versuchen keinen unvollkommen verbrannten Kohlenstoff finden. Dieselben waren so durchgeführt, dafs die Luft in Räumen, die keinerlei Kohlenstoffverbindungen zeigte, nach Einführung der Flamme abgezogen wurde. Zu demselben Resultat gelangte eine Commission im Lancetlaboratorium. *Fl.*

E. Bouty. Ueber sensible Flammen [2]. — Wenn man aus einer 1 bis 2 mm weiten kreisförmigen Oeffnung Gas ausströmen läfst, gelingt es, eine Flamme von 40 bis 60 cm Höhe zu erhalten, die, selbst noch ruhig brennend, zum Tönen gebracht wird, durch geringe Aenderung des Druckes, durch Anbringung eines ca. 2 cm weiten Aufsatzstückes auf die Ausströmungsöffnung, durch Einblasen geringer Mengen Luft durch ein concentrisches Capillarröhrchen, durch einen hohen Ton. Immer zeigt diese so erregte Flamme eine auch im rotirenden Spiegel gesehen ruhige Basis und einen leuchtenden Strahlenkranz, der sich im rotirenden Spiegel in eine Anzahl unregelmäfsiger Bänder auflöst. Wird das Tönen der Flamme durch eine Sirene erzeugt, so fängt es bei einer bestimmten Schwingungszahl an, bleibt aber auch bei höherer Schwingungszahl und verschwindet mit dem Ton. Wird ein Drahtnetz in die Flamme gehalten, so ändert dies gar nichts an den Eigenschaften der Flamme, so lange es in der Basis unter einem bestimmten Punkte bleibt, von da ab aber bis zum Strahlenkranz gehalten, bewirkt es ein Pfeifen der Flamme, welches wieder eine andere benachbarte sensible Flamme zum Tönen veranlafst. Der-

---

[1] J. Gaslightning **66**, 1023; Ref. Chemikerzeit. **19**, Rep. 397. — [2] Compt. rend. **120**, 1260—1262.

selbe Punkt ist auch die Grenze, oberhalb welcher eine durch die Capillarröhre eingeführte zweite Flamme anfängt, immer stärker bis schliefslich zum Verlöschen zu flackern, während sie in der Basis vollkommen ruhig brennt. Die Flamme kann nicht als gewöhnlicher Resonator angesehen werden. Denn erstens ist an der Ausflufsöffnung vollkommene Ruhe und zweitens kann man keine Schwingungsknoten oder -bäuche erkennen. Das Aussehen der Bänder im rotirenden Spiegel ist auch von dem in der singenden Flamme ganz verschieden. Das Verhalten der Flamme spricht für folgende Annahmen. 1. An der Peripherie des in Bewegung gesetzten Theiles geschieht die Mischung von Gas und Luft in unregelmäfsiger Weise und sehr kleine Antheile können der unmittelbaren Verbrennung entgehen. 2. Die Erzeugung eines Tones erleichtert die Explosion des Gemisches, wenn die Periode des Tones der des Geräusches der Explosion genügend nahe liegt. *Fl.*

N. Gréhant. Ueber die Producte der Verbrennung des elektrischen Bogens[1]. — Um eine elektrische Bogenlampe wurde ein Holzkasten mit zwei metallischen Ansatzröhren möglichst luftdicht angebracht. Derselbe fafste 75 Liter. Das durch die Verbrennung resultirende Gas wurde mittelst der oberen Ansatzröhre vermischt mit Luft von einem Hunde eingeathmet und das Blut des Hundes vor und nach der Aspiration untersucht. Bei einem Versuche war die elektrische Lampe bereits eine halbe Stunde in Thätigkeit, ehe die Aspiration begann, bei zwei anderen begann beides zugleich. In den beiden letzten Versuchen wurde die entstandene Kohlensäure vor der Einathmung durch Barytwasser absorbirt. Auf diese Weise fand Verfasser $^1/_{1300}$, $^1/_{3000}$, $^1/_{2500}$ Kohlenoxyd und —, $^1/_{57}$, $^1/_{62}$ Kohlendioxyd in dem aspirirten Gase. Wenn also auch circa 40 bis 50 Mal so viel Kohlensäure als Kohlenoxyd durch den elektrischen Bogen erzeugt wird, ist doch in kleinen Arbeitsräumen, die durch elektrische Bogenlampen beleuchtet werden, durch kräftige Ventilation für die Entfernung des giftigen Kohlenoxyds Sorge zu tragen. *Fl.*

Frank Clowes. Die Bildung von Kohlenomonoxyd durch alkalische Pyrogallollösung während der Absorption von Sauerstoff[2]. — Wenn ein Gasgemisch, das mehr als 28 Proc. Sauerstoff enthält, durch eine Pyrogallollösung geleitet wird, welche in 100 ccm 10 g Pyrogallol und 24 g Kalihydrat enthält, so bildet sich Kohlenmonoxyd, welches man vor Ablesung des restirenden Gasvolumens durch Kupferchlorür entfernen mufs. Stark alkalische

[1] Compt. rend. 120, 815—816. — [2] Chem. News 72, 288.

Lösung von 120 g Kalihydrat verhindert die Kohlenmonoxydbildung. Ebenso entsteht in einer Lösung von 18 Proc. Hydrochinon und 24 Proc. Kalihydrat kein Kohlenmonoxyd, doch absorbirt diese Lösung nur langsam den Sauerstoff. *Fl.*

Carl Heinrich Knoop. Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Heizgas [1]). — Die Erzeugung des Gases findet in der Weise statt, dafs die heifsen Verbrennungsproducte von Heizgas und Luft zugleich mit überhitztem Wasserdampf durch in geschlossenen und geheizten Kammern befindliche Kohlen geleitet werden. Daher werden aus den letzteren Destillationsproducte entwickelt, während zugleich die eingeführten Verbrennungsgase und Wasserdämpfe zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt werden. Durch die Verbrennung des Heizgases wird zugleich die Heizung der Kammern und die Ueberhitzung des Wasserdampfes bewirkt; die Hitze des erzeugten Gases dient zum Vorwärmen der für die Verbrennung erforderlichen Luft. Der Zweck des Verfahrens ist, ein möglichst stickstoffarmes, an brennbaren Theilen jedoch möglichst reiches Gas zu Heizzwecken zu erzielen. *Op.*

G. Arth. Ueber die Ausnutzung der Hochofengase [2]). — Während früher die Hochofengase nur zum Erhitzen der zugeführten Luft benutzt wurden, unterwirft sie Ingenieur Gredt [3]) in Esch einem Waschprocesse, der den doppelten Effect hat, einerseits die häufige Reinigung der Apparate zur Heizung der Luft zu vermeiden, andererseits eine Reihe werthvoller Substanzen zu gewinnen. Verfasser findet in Procentsätzen der gesammten abgeschiedenen Substanz aufser etwas Natrium und Schwefelsäure 1,43 Proc. Jod, 45,94 Proc. Chlor, 13,12 Proc. Kalium, 4,62 Proc. Calcium, während auf je 100 Tonnen Gufs im Ganzen 100 kg dieser Salze kommen sollen. *Fl.*

A. Besson. Ueber Carbonylbromochlorid und Carbonylbromid [4]). — Weder verbindet sich Kohlenoxyd direct mit Brom, wenigstens nicht unter Bedingungen, wo die entsprechende Chlorverbindung entsteht, noch erhält man durch Oxydation von CBr_2Cl_2 mittelst Ozon eine andere Verbindung als Carbonylchlorid. Ebenso wenig hat die Einwirkung von Aluminiumbromid auf Carbonylchlorid im geschlossenen Rohre Erfolg, wahrscheinlich wegen der Bildung von Doppelverbindungen der beiden reagirenden Stoffe. Dagegen gelingt die Ueberführung von Carbonylchlorid in Carbonylbromid und Carbonylbromchlorid mittelst Borbromid im

---

[1]) D. R.-P. Nr. 78848. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 154—155. — [3]) Dieser JB., S. 512. — [4]) Compt. rend. 120, 190—192; Bull. soc. chim. [3] 13, 444—445.

geschmolzenen Rohre bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur. Die Trennung der entstehenden Producte gelingt nicht vollständig im Le Bel'schen Rohre. Wenn man dagegen die Fractionen von 30 bis 40° und von 60 bis 70° vorsichtig in eine durch Eis gekühlte Natriumhyposulfitlösung einträgt, so bildet sich am Boden eine farblose Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt werden kann. So erhält man aus der Fraction 30 bis 40° Carbonylchlorbromid, welches bei 35 bis 37°, und aus der Fraction 60 bis 70° Carbonylbromid, welches bei 63 bis 66° siedet. Die Verbindungen werden durch Molekulargewicht, Chlor-, Brom- und Silberbestimmungen identificirt. *Fl.*

J. König. Ueber eine neue Kohlensäurequelle in Westfalen [1]). — Verfasser berichtet über eine neue, in Heese bei Driburg gefundene Kohlensäurequelle, wo das Gas zu 99,84 Proc. aus reinem Kohlendioxyd besteht. Die Quelle hat eine solche Mächtigkeit, dafs das Bohrloch nur 147 m tief gemacht werden konnte, weil aus einer dort angetroffenen Wasserader durch den Gasdruck 20 cbm Wasser pro Stunde 25 m hoch geschleudert werden. Das Gebirge besteht bis 140 m Tiefe aus rothem Mergel, von unbedeutenden, schiefergrauen Thonschichten und Gypsschnüren durchzogen. In genannter Tiefe wird Buntsandstein angetroffen, den der Gasstrom in Sandform herausschleuderte. Die Zusammensetzung des herausgeschleuderten Wassers ist folgende. In einem Liter sind enthalten:

Chlornatrium	1,1206 g	Natriumbicarbonat	0,1058 g
Natriumsulfat	0,0937 "	Calciumbicarbonat	2,5726 "
Kaliumsulfat	0,0790 "	Eisenbicarbonat	0,0600 "
Magnesiumsulfat	0,9120 "	Kohlensäureanhydrid	2,7574 "
Calciumsulfat	0,6152 "		

Fl.

G. A. Schütz. Apparat zum Glühen von Stoffen zwecks Gewinnung von Kohlensäure oder anderer Gase aus denselben [2]). — Die Vorrichtung ist dazu bestimmt, in wagerecht liegenden rotirenden Retorten ein pulveriges Material durch einander zu rühren, so dafs das beabsichtigte Rosten, Calciniren und dergl. möglichst ausgiebig wird. Man schiebt zu dem Ende in die bis zur halben Höhe mit dem betreffenden Material, z. B. kohlensaurem Kalk, angefüllte Retorte ein Bündel paralleler Metallstäbe, die durch zwei Scheiben in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten werden. Damit unter diesen Umständen ein Einschieben möglich ist, besitzt die eine Scheibe die Gestalt einer halben Kreisfläche. Sorgt

[1]) Chemikerzeit. 19, 648. — [2]) D. R.-P. Nr. 79311.

man nun durch eine Klemme oder entsprechende andere Vorrichtung dafür, dafs das Gitterwerk mit der Retorte unverrückbar verbunden bleibt, so durchwühlen die Gitterstäbe bei der Rotation der Retorte das zu behandelnde Gut, heben es empor, lassen es zwischen sich hindurchfallen und sorgen für ausreichende Uebertragung der von aufsen zugeführten Wärme. *Op.*

Adrian von Berkel und Rudolf Fliefs. Apparat zur Gewinnung von luftfreier Kohlensäure durch Glühen natürlicher Carbonate[1]). — Die beim Glühen Kohlensäure abgebenden Mineralien werden in einer mit Längsrippen im Innern versehenen rotirenden Retorte geglüht. Die Rippen heben hierbei die Beschickung bis zu einer gewissen Höhe empor, um sie dann durch den heifsen Retortenraum nach unten fallen zu lassen. Die hierdurch ausgetriebene Kohlensäure entweicht durch die hohle Axe der Retorte in den Gassammler. Luftdichter Verschlufs der Retorte verhütet eine verunreinigende Beimengung von Luft. *Op.*

W. F. Knox. Ueber das Leitungsvermögen wässeriger Lösungen von Kohlensäure[2]). — Mittelst eines sinnreich construirten Apparates wird es möglich gemacht, in einem Mefsgefäfse das zu benutzende Wasser kohlensäurefrei zu machen und die constant gewordene Leitfähigkeit zu bestimmen, dann reine Kohlensäure durch das Wasser zu leiten, bis wieder die Leitfähigkeit constant und dabei die Luft vollständig aus dem Apparat entfernt ist, dann den Druck beliebig zu variiren, und zwar von etwa $^1/_{40}$ bis 2 Atm. Es werden zwei verschiedene Versuchsreihen bei 12,5° und bei 18° ausgeführt. Es werden die Leitfähigkeit, die genaue Temperatur zur Beobachtungszeit und der Druck bestimmt und daraus unter Zugrundelegung von Temperaturcorrectionen eine Tabelle aufgestellt für die Leitfähigkeit bei genau 12,5° und genau 18° und verschiedenen Drucken und der jedesmal zugehörige Gehalt an Kohlensäure berechnet. Kohlrausch hatte beobachtet, dafs in verdünnter Lösung von Essigsäure und Ammoniak die Leitfähigkeit nahe der Quadratwurzel aus dem Aequivalentgehalt proportional ist. Wird nun in die Tabellen der Aquivalentgehalt an Kohlensäure eingesetzt, so findet Verfasser, dafs für Lösungen, die nicht so verdünnt sind, dafs die Leitfähigkeit des Wassers störenden Einflufs übt, dieses Gesetz auch bei Kohlensäure gilt. Die Entsättigung des Wassers geschieht auf ähnliche Weise wie die Sättigung, führt aber nie zu derselben, sondern immer zu einer höheren Leitfähigkeit bei

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81678. — [2]) Ann. Phys. 54, 44—57.

gleich minimalen Kohlensäuremengen. Diese Differenz, die Verfasser auf eine mögliche Einwirkung der Kohlensäure auf das Wasser zurückführt, hat er in allen Fällen, wo die Leitfähigkeit des Wassers zu berücksichtigen war, der Zeit entsprechend vertheilt. Verfasser setzt seine Arbeit wiederholt mit einer Arbeit von E. Pfeiffer (JB. f. 1884, S. 267) in Beziehung, in welcher die Leitfähigkeit kohlensäurehaltigen Wassers von 0 bis 12,5° und unter Drucken von 1 bis 25 Atm. bestimmt wird. *Fl.*

Erdmann. Ueber einige Eigenschaften der festen Kohlensäure [1]). — Verfasser hat einen Apparat construirt, mittelst dessen gröfsere Mengen schneeförmiger Kohlensäure zu eisähnlichen Stücken comprimirt werden können. Diese lassen sich unter gewöhnlichem Druck, etwa in wollene Tücher eingeschlagen, stundenlang aufbewahren. Mit auf diese Weise aufbewahrten Stücken, die Verfasser nach einem [im Bezirksverein für Sachsen und Anhalt der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie (2. Dec. 1894) gehaltenen] Vortrag aus der Tasche zog, wurden zahlreiche Versuche angestellt, wobei der Klang, den diese Stücke beim Aufschlagen mit metallenen Gegenständen von sich gaben, und die Erzeugung von Quecksilberkrystallen allgemeines Interesse erregte. *Fl.*

P. Villard und R. Jarry. Eigenschaften der festen Kohlensäure [2]). — Durch Destillation gereinigte und wieder zum Gefrieren gebrachte Kohlensäure wurde im geschlossenen, mit Manometer verbundenen Rohre, in dessen Mitte ein Thermometer befestigt war, langsam erwärmt. Bei — 56,7° und 5,1 Atm. Druck tritt Schmelzen ein, wobei Druck und Temperatur 20 Minuten constant bleiben. Nachdem alles geschmolzen war, trat beim Abkühlen wieder bei — 56,7° und 5,1 Atm. Druck eine Zeit lang Constanz ein. Die erhaltenen Krystalllamellen zeigten keinen Einflufs auf polarisirtes Licht. In der freien Luft geht feste Kohlensäure, ohne zu schmelzen, in Dampfform über. Dabei hält sich die Temperatur constant auf dem Niveau, bei welchem der Druck des Gases gleich dem der äufseren Luft ist. Das tritt, wenn man die Wirkung der Wärmestrahlung auf das Thermometer ausschliefst, bei — 79° ein. Also kann feste Kohlensäure an der freien Luft nie die Temperatur von — 60° haben, wo ihr Dampf bereits 4 Atm. Spannung hätte. Eine Mischung von Aether mit fester Kohlensäure zeigt ohne äufsere Abkühlung nie unter — 79°, und zwar nur dann diese tiefste Temperatur, wenn Ueberflufs an Kohlensäure vorhanden ist. Die Auflösung von Kohlensäure in Aether

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 130. — [2]) Compt. rend. 120, 1413—1416.

bewirkt eine so geringe Herabsetzung der Temperatur, dafs sie nur bei künstlicher Erzeugung der Minimaltemperatur — 79° durch weiteren Zusatz von fester Kohlensäure zu beobachten ist. Die Kältewirkung dieses Gemenges beruht also nur auf der Verdampfung von Kohlensäure. Dagegen löst sich feste Kohlensäure in Chlormethyl unter Wärmebindung und ohne Gasentwickelung. Bei der Sättigung erhält man — 85° und weiterer Zusatz von Kohlensäure erhöht die Temperatur. Im Vacuum erhält man mit fester Kohlensäure allein bei 5 mm Druck — 125°. Die Kohlensäure verdampft dabei nur sehr langsam. In dieser Weise läfst sich Sauerstoff im Laboratorium ohne andere Hülfsmittel verflüssigen. *Fl.*

A. Liversidge. Krystallisirte Kohlensäure [1]. — Feste Kohlensäure zeigt unter dem Mikroskop gesehen am Rande drahtförmige Krystalle mit verzweigten, rechtwinklig abstehenden Fasern, ähnlich den mikroskopischen Gold-, Eisen- oder Chlorammoniumkryställchen. Dieselben verschwinden aber zu schnell, als dafs ihre Gestalt durch Photographie oder auf andere Weise festgehalten werden könnte. *Fl.*

Ad. Lieben. Ueber Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur [2]. — Für den Reductionsvorgang der Kohlensäure in den Pflanzenzellen giebt es zwei Theorien. Nach der einen soll ein durch das Sonnenlicht ausgelöster elektrischer Strom durch Elektrolyse der wässerigen Lösungen Sauerstoff und Wasserstoff erzeugen, welch letzterer in statu nascendi die Kohlensäure direct zu Ameisensäure oder Formaldehyd reducirt. Nach der anderen findet unter Einwirkung von Sonnenlicht und Chlorophyll eine Anlagerung von Wasser an das Kohlensäuremolekül statt, welche Verbindung in Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Letzterer ist dann die Quelle für das stets gleichzeitige Auftreten von Sauerstoff. Beide Theorien sind durch keine Thatsachen erhärtet. Ueberhaupt sind die Angaben in der Literatur über Reduction in der Kohlensäure sehr mangelhaft. Verfasser legt sich folgende Fragen vor: 1. Von welchen Umständen hängt es ab, ob überhaupt Kohlensäure reducirt wird? 2. Spielt dabei das Licht irgend eine Rolle? 3. Entsteht nur Ameisensäure oder gelingt es auch, andere Reductionsproducte zu fassen? 4. Ist die entstandene Menge Ameisensäure einigermafsen im Verhältnifs zum nascirenden Wasserstoff? Der Gang der Experimente war

---

[1]) Chem. News 71, 152. — [2]) Monatsh. Chem. 16, 211—247; Wien. Akad. Ber. 104, IIb, 231—267.

im Wesentlichen folgender. In einer nur mit den nöthigen Zu- und Abführungsöffnungen versehenen, sonst geschlossenen Flasche befand sich die Lösung, durch welche ein langsamer Strom Kohlensäure geschickt wurde, während in ihr auf die verschiedenste Weise nascirender Wasserstoff erzeugt wurde. Die Flasche war mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche und einem mit Ammoniak gefüllten Liebig'schen Kugelapparat verbunden, um etwa fortgerissenen Formaldehyd aufzufangen. Variirt wurden einerseits die Stellung der Apparate zum Licht, andererseits die Art der Wasserstoffbildung. Erstere hatte praktisch gar keinen Einflufs. Zur Wasserstoffbildung wurden verwandt: 1. Natrium-, Kalium-, Baryumamalgam in wässeriger, alkoholischer und saurer Lösung. 2. Zink und Aluminium mit Säuren in wässeriger Lösung. 3. Magnesium in wässeriger Lösung. 4. Aluminiumamalgam in wässeriger Lösung. 2. bis 4. wurden noch variirt dadurch, dafs die Versuche in Abwesenheit oder Gegenwart von Alkalisalzen vorgenommen wurden. Irgend ein anderes Reductionsproduct als Ameisensäure wurde nie gefunden. Dies wurde bewiesen nicht nur durch Abwesenheit jeglicher charakteristischen Reaction auf andere Reductionsproducte, sondern deutlicher durch die doppelte quantitative Bestimmung der Ameisensäure mit Permanganat und als Baryumformiat im Destillat. Diese beiden Bestimmungen stimmten unter Berücksichtigung kleiner unvermeidbarer Verluste bei der Destillation so genau, dafs aufser Ameisensäure kein Reductionsproduct, das ja immer auf Permanganat reagirt hätte, vorhanden sein konnte. Auf diese Weise wurde festgestellt: Bei 1. hatten sich wesentliche Mengen Ameisensäure — in wässeriger Lösung bis 78 Proc., in saurer bis 8,5 Proc. der Theorie, in alkoholischer nur geringe Mengen — gebildet. Bei 2. und 3. wurden nur zweifelhafte Mengen Ameisensäure nachgewiesen. Es wurde jedoch durch Hinzufügen von Zinksalzen zu den Lösungen sub 1. festgestellt, dafs diese das negative Resultat nicht bedingen. Bei 4. wurden nur in Gegenwart von Alkalisalzen quantitativ nachweisbare Mengen Ameisensäure gefunden, und zwar auch bei Salzen wie Kaliumsulfat. Negativ war das Ergebnifs eines Versuches mit platinirtem Zink in wässeriger Lösung von Kalilauge und Ammoniak, während Kohlensäure hindurchgeleitet wurde, sowie von heifser Kalilauge, Zink und Zinkcarbonat. Spuren von Körpern, die die meist auf Reduction beruhenden Reactionen der Ameisensäure geben, sind nicht ohne Weiteres als Reductionsproducte der Kohlensäure anzusehen, da sie sehr leicht aus kleinen organischen Verunreinigungen der verwandten Materialien, aus dem Kork der

Flaschen etc., herkommen können. Aus seinen Versuchen stellt Verfasser folgende Schlufsthesen auf. 1. In Wasser gelöste Kohlensäure wird durch nascirenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt. 2. Bicarbonate von Alkali- und alkalischen Erdmetallen (nicht von Magnesium), besonders wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind, werden durch nascirenden Wasserstoff leicht, und zwar immer zu ameisensaurem Salz reducirt. 3. Jedesmal wenn in den beschriebenen Versuchen überhaupt Ameisensäure sich gebildet hat, ist ihre Bildung nach 2. erfolgt. 4. Das Licht spielt bei den hier behandelten Reductionen keinerlei Rolle. 5. Das einzige Reductionsproduct ist Ameisensäure. Für 1. sprechen alle negativen Versuche, da die ganz geringen zweifelhaften Mengen Ameisensäure auf Verunreinigungen zurückgeführt werden können. Für 2. und 3. sprechen die positiven Versuche mit Alkaliamalgam in wässeriger Lösung, die nahezu quantitativ verlaufen sind. Es spricht auch die Reduction mit Aluminiumamalgam dafür, die nur bei Gegenwart von Alkalisalz zum Ziele führt. Dadurch, dafs sich nachgewiesenermafsen das Aluminium der Säure des zugesetzten Salzes bemächtigt, entsteht freies Alkali, das sich mit Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zu ameisensaurem Salz umsetzt. Läfst man zu einer mit Kaliumsulfat versetzten, mit Aluminiumamalgam zu reducirenden Kohlensäurelösung Barytlösung zutropfen, d. h. stellt man für das Freiwerden von Alkali günstigere Bedingungen her, so steigt die Ameisensäureausbeute auf das Zwölffache. Gegen 2. scheint zu sprechen 1. der negative Erfolg von platinirtem Zink und Kalilauge. Doch ist hier die Bildung von Bicarbonat erst möglich, wenn die ganze Kalilauge verbraucht, also auch kein nascirender Wasserstoff mehr vorhanden ist. 2. Der positive Erfolg von Alkaliamalgam in einer während der ganzen Operation sauren Lösung. Indessen kann man sich hier wohl vorstellen, dafs in einer möglichst dünnen Flüssigkeitsschicht über dem Amalgam doch nicht genug Säuremoleküle vorhanden sind, um die ganze Lauge zu neutralisiren, dafs also doch die Bedingungen zur Bildung zu Bicarbonat bezw. zu ameisensaurem Salz vorhanden sind, welches letztere natürlich sofort zerlegt wird. Die Ausbeute bleibt ja auch klein. Dagegen können solche Verhältnisse bei Zink und Säure auch bei Gegenwart von Alkalisalzen nicht entstehen. Natriumcarbonatlösung ist nur dann zu Formiat reducirbar, wenn durch Säurezutropfung Bedingungen zur Bildung von Bicarbonat gegeben sind. These 4. und 5. ergaben sich aus den Versuchen direct. Theoretisch ergiebt

sich die leicht verständliche Thatsache, dafs nur das Ion O.CO.OH durch nascirenden Wasserstoff in das Ion O.CO.H überführbar ist. Kohlensäure ist aber, wie Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, in Wasser so gut wie undissociirt. Die geringen dissociirten Antheile könnten ja schliefslich auch der Grund zu den minimalen Mengen Ameisensäure in allen negativen Versuchen sein.
Fl.

Silicium.

Henri Moissan. Reduction des Siliciumdioxydes durch Kohle [1]). — Kieselsäure läfst sich im elektrischen Ofen durch einen Strom von 1000 Amp. bei 50 Volt Spannung reichlich verflüchtigen, wobei mitunter eine Reduction zu Silicium eintritt. Die letztere ist gut ausführbar in einem mit Quarz-Kohlepulvergemisch gefüllten cylindrischen Kohletiegel im elektrischen Ofen. Nach Beendigung des Versuches ist die Mündung des Kohlecylinders von flockiger Kieselsäure angefüllt, dann folgen gut ausgebildete fast farblose Krystalle von Siliciumcarbid und unter diesen findet sich ein Ring von schwarzen, glänzenden Siliciumkrystallen. Letztere sind nur durch ein Salpetersäure-Flufssäuregemisch angreifbar. In Fluor verbrennen sie mit Lebhaftigkeit. *Kpl.*

Vigouroux. Die Darstellung von amorphem Silicium [2]). — Um in guter Ausbeute reines amorphes Silicium herzustellen, mischt man sehr innig 1 Mol. gepulverten Quarz mit 2 At. Magnesiumpulver und dem vierten Theil des Gesammtgewichtes an Magnesia, und erhitzt die in einem mit Magnesia ausgekleideten Tiegel befindliche Masse, die vorher sehr gut ausgetrocknet sein mufs, kurze Zeit im Perrot'schen Ofen. Die Reaction erfolgt bei 540°. Der Zusatz von Magnesia soll die Reactionswärme mäfsigen und so das Zusammenschmelzen des gebildeten Siliciums verhindern. Das gebildete völlig homogene Product wird zur Entfernung der Magnesia und geringer Mengen Verunreinigungen mit Säuren behandelt und sodann getrocknet. Es enthält ca. 99,5 Proc. reines Silicium. *Kpl.*

Vigouroux. Die Reduction der Kieselsäure durch Aluminium [3]). — Aus dem Vergleich der Bildungswärmen von *Siliciumdioxyd* und *Aluminiumoxyd* ergiebt sich, dafs das Aluminium das Siliciumdioxyd reduciren mufs. Erhitzt man 3 Mol. Kieselsäure mit 4 At. Aluminium, so tritt gegen 800° unter heftigem Er-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 972—973; Compt. rend. 120, 1393—1394. — [2]) Compt. rend. 120, 94—96. — [3]) Daselbst, S. 1161—1164.

glühen Reduction ein. Nach dem Erkalten entfernt man aus der resultirenden pulverigen Masse durch Salzsäure das eventuell vorhandene freie Aluminium, durch kochende concentrirte Schwefelsäure die Thonerde, durch Flufssäure endlich nicht reducirtes Siliciumdioxyd. Es verbleibt ein kastanienbraunes Pulver, das völlig die früher beschriebenen charakteristischen Eigenschaften des amorphen Siliciums zeigt. Erforderlich ist für dies Verfahren ein möglichst reines Aluminium. Dieses ist dagegen nicht durchaus Bedingung, wenn man aus Kieselsäure durch *überschüssiges* Aluminium *krystallisirtes Silicium* darstellen will. Zu dieser Reaction ist jedoch eine sehr hohe Temperatur erforderlich, weswegen sie ohne Weiteres nur im elektrischen Ofen ausführbar ist; wenn man dem Gemisch jedoch als Flufsmittel noch Kieselfluorkalium hinzufügt (vorgeschlagen wird: 120 g Aluminium in Stücken, 30 g feiner Quarzsand, 220 g Kaliumsiliciumfluorid), so läfst sich die Reduction im Perrot'schen Ofen bei höchster Temperatur vollziehen. Man erhält nach dem Erkalten einen Aluminiumregulus, in dem die Blättchen von krystallisirtem Silicium vertheilt sind. Nach dem Extrahiren des Aluminiums durch Salzsäure bleibt das reine krystallisirte Silicium (40 g aus einem Regulus von 100 g) zurück. Das letztere besitzt alle weiterhin (vgl. das folgende Referat) beschriebenen chemischen Eigenschaften des amorphen Siliciums. Ganz dünne Blättchen sind durchscheinend, wirken aber nicht auf polarisirtes Licht. *Kpl.*

Vigouroux. Eigenschaften des amorphen Siliciums [1]). — Das nach dem früher beschriebenen Verfahren (vgl. das vorstehende Referat) dargestellte amorphe Silicium ist ein kastanienbraunes Pulver, das begierig Feuchtigkeit anzieht. Seine Dichte bei 15° ist 2,35; im elektrischen Ofen ist es leicht zu schmelzen und zu verflüchtigen; es löst sich in vielen schmelzenden Metallen. Von Fluor wird es bei gewöhnlicher Temperatur, von Chlor bei ca. 450°, von Brom bei 500° und von Jod scheinbar überhaupt nicht angegriffen. Dagegen vereinigt es sich mit Schwefel bei 600°, mit Stickstoff oberhalb 1000°; Phosphor, Arsen und Antimon aber verbinden sich nicht mit ihm beim Erhitzen, ebenso wenig die Mehrzahl der Metalle. Das amorphe Silicium wird von trockenen Halogenwasserstoffsäuren langsam bei Rothgluth angegriffen, ebenso von Ammoniakgas; nicht dagegen von Schwefelwasserstoff. Wässerige Säuren greifen es allein nicht an, selbst nicht concentrirte Flufssäure bei 100°; dagegen wird es von

[1]) Compt. rend. 120, 367—370.

Königswasser und einem Gemisch von Fluſs- und Salpetersäure heftig oxydirt. Es reducirt eine groſse Anzahl von Oxyden schon beim mäſsigen Erhitzen; ebenso eine Anzahl von Salzen. Nach den Angaben des Verfassers ist das von ihm dargestellte amorphe Silicium weder mit der α- noch mit der β-Modification des Siliciums von Berzelius identisch, es ähnelt vielmehr dem krystallisirten Silicium. *Kpl.*

G. S. Newth. Notiz über die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf krystallisirtes Silicium [1]). — Nach den gewöhnlichen Angaben wirkt Fluſssäure auf amorphes Silicium ein, beeinfluſst dagegen das krystallisirte Element nicht. Dies mag zutreffen für gelösten und eventuell für flüssigen Fluorwasserstoff; dagegen entzündet sich in einem hinreichend hoch erhitzten Fluorwasserstoffgas auch krystallisirtes Silicium. Diese Thatsache besitzt deswegen einige Wichtigkeit, weil man die Einwirkung auf die Siliciumkrystalle als maſsgebende *Reaction für* die Gegenwart von freiem *Fluor* betrachtet hatte. *Kpl.*

Henri Moissan. Einwirkung von Silicium auf Eisen, Chrom und Silber [2]). — Ein krystallisirtes *Siliciumeisen* von der Formel $SiFe_2$ erhielt Verfasser nach folgenden Methoden: 1. Krystallisirtes Silicium wurde in einem Porcellanschiffchen mit einem Cylinder von weichem Eisen bedeckt und das Ganze in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Porcellanrohre auf 1200° erhitzt. 2. In einem Tiegel des elektrischen Ofens wurden 400 g weiches Eisen und 40 g krystallisirtes Silicium vier Minuten mit einem Strom von 900 Amp. und 50 Volt erhitzt. 3. Man kann auch im elektrischen Ofen eine Mischung von Eisenoxyd mit einem Ueberschuſs von Silicium erhitzen. Die nach den vorgenannten Methoden gewonnenen Metallreguli werden alsdann mit Salpetersäure, die mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, behandelt und das Siliciumeisen schlieſslich gesammelt. Dasselbe bildet kleine prismatische Krystalle, die Metallglanz besitzen und deren Dichte 7,00 bei 22° beträgt. Die Verbindung wird von wässeriger Fluſssäure angegriffen, Salzsäure greift sie nur langsam an, Salpetersäure ist ohne Einfluſs, Königswasser zerstört sie unter Bildung von Kieselsäure. *Chromsilicium*, $SiCr_2$. Dasselbe wird analog dem Siliciumeisen dargestellt und der grob pulverisirte Metallregulus mit concentrirter Fluſssäure in der Kälte behandelt, indem man, falls die Temperatur sich erhöht, die Einwirkung der Säure durch Zufügen von etwas Wasser mäſsigt. Das Chromsilicium bildet kleine

[1]) Chem. News 72, 278. — [2]) Compt. rend. 121, 621—626.

Prismen und ist mit etwas Siliciumcarbid verunreinigt. Chromsilicium ritzt Quarz und selbst Korund, verhält sich den Säuren gegenüber ähnlich wie Siliciumeisen, Chlor greift es bei Rothgluth an, geschmolzenes Kaliumnitrat verwandelt es rasch in Chromat und Silicat. Als Verfasser Silicium und metallisches Silber im elektrischen Ofen erhitzte, konnte Silbersilicium nicht erhalten werden, wohl aber bildete sich Siliciumcarbid. *Tr.*

F. Becke. Beitrag zur Kenntnifs der Carborundumkrystalle CSi[1]). — Nach Frazer sind die Carborundumkrystalle rhomboëdrisch. Diesen Befund konnte der Verfasser durch Winkelmessungen und durch *Aetzversuche* bestätigen. Bei den letzteren zeigte sich, dafs die eine Basis glänzend bleibt und Aetzgrübchen zeigt, während die andere Basis matt wird. Hieraus ergiebt sich die *Hemimorphie* der Krystalle. *Pyroelektricität* liefs sich jedoch nicht sicher constatiren. Auch die von Frazer beobachtete Zwillingsbildung konnte der Verfasser bestätigen. Er stellt zwei Zwillingsgesetze auf, zwischen denen sich — wegen der mangelnden Genauigkeit der Messungen — noch nicht mit Sicherheit entscheiden läfst. Die Krystalle sind optisch einaxig und besitzen positive Doppelbrechung. Der Brechungsexponent ist $n = 2{,}786$ für Natriumlicht. Die Doppelbrechung liefs sich nur angenähert bestimmen. Die Farbe der Krystalle schwankt zwischen dunkel entenblau und blaugrün. *Pleochroismus* konnte nicht wahrgenommen werden. *Kpl.*

K. v. Chrustschoff. Ueber reguläre Kieselsäurekrystalle[2]). — Bei Versuchen über die *Bildungsverhältnisse der* drei bekannten *Kieselsäuremodificationen* (*Quarz, Tridymit, Christobalit*) wurde eine Lösung von *amorpher Kieselsäure* [hergestellt nach Berzelius[3]), giebt eine Lösung, aus der beim Einengen und Kochen keine Kieselsäure abgeschieden wird] im geschlossenen Gefäfs auf Temperaturen von 180 bis 360° (also unter Drucken von 10 Atm. bis 189 Atm.) erhitzt. Bei einem Versuche, bei dem die Temperatur von 180 bis 228° variirte (Druck ca. 26 Atm.), bildeten sich nun reguläre Krystalle von Kieselsäure im Gemisch mit amorpher Kieselsäure, die durch verdünnte Flufssäure leicht zu entfernen war. Die regulären Kryställchen — eine neue Modification der Kieselsäure — bilden mannigfache Combinationen von Octaëder, Würfel und Granatoëder; spinellartige Zwillinge sind nicht selten. Sie sind *völlig isotrop*; Brechungsindex 1,58; spec. Gew. bei 13,5°

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 24, 537—542. — [2]) N. Petersb. Akad. Bull. [5] 2, 27—31. — [3]) Ann. chim. phys. 14, 366.

2,412. Die Krystalle sind vollkommen in Flufssäure löslich und bestehen aus reiner Kieselsäure. *Kpl.*

Berthelot. Ueber das Schmelzen der Kieselsäure während der explosiven Verbrennung des Dynamits [1]). — In ein eisernes Rohr wurde 1,5 kg Dynamit eingeschlossen und mittelst einer Zündpatrone zur Explosion gebracht. Der entwickelte Druck betrug zwischen 35 bis 40 Atm. und war am gröfsten an den Enden der Röhre. Im Momente der Explosion war der Druck höher und zwar erreichte er in der Nähe der Ladung 70 bis 80, am entferntesten Rohrende sogar 200 Atm. Der Rückstand des explodirten Dynamits in dem Rohre war an einigen Stellen mit Metalloxyden vermischt und bildete eine geschmolzene Masse, die theils aus kleinen weifsen Bläschen, theils aus gröfseren aufgeblähten Hohlräumen bestand. Die Analyse des Rückstandes wurde an 6,5 g Substanz ausgeführt. Die Metalloxyde wurden in Königswasser gelöst, die Kieselsäure in Fluorwasserstoff. Der Gehalt an Eisenoxyd betrug 0,7891 g, an Aluminium 0,1766 g, an Alkali 0,0287 g. Der geringe Gehalt an Alkali beweist, dafs der Schmelzvorgang nicht durch das Alkali beeinflufst worden sein kann. *R.*

H. und W. Pataky. Verfahren zum Aufschliefsen von Silicaten [2]). — Silicate werden dadurch aufgeschlossen, dafs sie im geschlossenen Gefäfs unter Umrühren mit Salmiak oder anderen geeigneten Ammoniumsalzen erhitzt werden. Es bildet sich hierbei das betreffende Chlorid bezw. ein anderes der Säure der angewandten Ammoniumverbindung entsprechendes Salz. Ein Theil Ammoniak, das überschüssige Chlorammonium oder sonstige flüchtige Verbindungen werden nach vollendeter Reaction abgetrieben und weiterer Verwendung zugeführt. *Op.*

P. Jannasch und P. Weingarten. Ueber die chemische Zusammensetzung und Constitution des Vesuvians [3]). — Zu den älteren bereits veröffentlichten Vesuviananalysen von H. Vogel wurden nach der Boraxschmelzmethode (Zeitschr. anorg. Chem. 8, 352) neue Wasserbestimmungen ausgeführt. Wichtig ist, dafs es sowohl fluorhaltige als auch ganz *fluorfreie Vesuviane* giebt. Einige Sorten dieses Minerals enthalten nicht unbeträchtliche Mengen *Titan*. Die Analysen führten zu der Orthosilicatformel $Si_2O_8R^{III}R^{II}_2R$ $= (SiO_4)_2Al(Fe, Ti).Ca_2(Mg_2, Fe_2, Mn_2).H(K, Na, Li) = (SiO_4)_2 AlCa_2H$, die vielleicht zu verdoppeln ist. Das eventuell vorhandene Fluor ersetzt die Hydroxylgruppe. *Kpl.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 5, 573—574. — [2]) D. R.-P. Nr. 83905. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 356—363.

S. J. Thugutt. Zur Chemie einiger Alumosilicate [1]). — In der vorliegenden umfangreichen Untersuchung, die im Wesentlichen mineralogische Probleme behandelt, studiert der Verfasser die Einwirkung von Wasser, Kali- und Natronlauge, sowie von Kalium- und Natriumcarbonatlösungen unter erhöhtem Druck (bei Temperaturen von etwa 200°) auf verschiedene Mineralien. Die Versuche wurden ausgeführt mit *Natronnephelinhydrat*, *Natronanorthit*, *Kalinephelin* und *Glimmergruppe*, *Sodalithgruppe*, *Nephelin* und *Eläolith*, *Kaolin*, *Sanidin*, *Natrolith*, *Leucit* und *Analcim*. Als wichtigstes Ergebnifs dieser Versuche dürfte die Feststellung gelten, dafs dem *einen* Theil der Gesammtthonerde im Nephelin, Sodalith und Kaolin eine andere chemische Rolle zukommt als dem anderen Theile; hieraus lassen sich Schlüsse über das minimale Molekulargewicht dieser Mineralien ziehen. — In einem besonderen Capitel beschäftigt sich der Verfasser mit dem Einflufs der Concentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silicaten, ohne indessen zu allgemeineren Ergebnissen zu kommen. Den Schlufs der Arbeit bildet die Anwendung der gewonnenen Resultate auf Geologie. Bezüglich der zahlreichen Einzeldaten, die sich im Referat nicht wiedergeben lassen, mufs auf das Original verwiesen werden. *Kpl.*

E. A. Schneider. Ueber die Art der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin [2]). — Als Erwiderung auf eine kritische Besprechung der Arbeit von F. W. Clarke und E. A. Schneider: „Experimentaluntersuchungen über die Constitution der natürlichen Silicate“ durch R. Brauns [3]) theilt der Verfasser eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von fast trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin mit, aus denen er die folgenden Schlüsse zieht: 1. Bei der Reaction zwischen trockenem Chlorwasserstoff und Serpentin wird Wasser gebildet. 2. Ein Theil des gebildeten Wassers entweicht mit dem Chlorwasserstoff, ein anderer Theil wird vom Silicatrest zurückgehalten. 3. Beim Behandeln mit trockenem Chlorwasserstoff verhält sich der Silicatrest wie das ursprüngliche Serpentinmolekül: neben Magnesiumchlorid wird Wasser gebildet, von dem ein Theil vom Silicatrest zurückgehalten wird; aufserdem findet Wasseraufnahme statt. 4. Bei den Versuchen von Clarke und Schneider wurde genügend trockener Chlorwasserstoff angewandt, um ihn als „trocken“ zu bezeichnen. 5. Berücksichtigt man die grofse Menge des angewandten Chlor-

---

[1]) N. Jahrb. Mineral. 9, Beilageband, 554—623. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 98—102. — [3]) N. Jahrb. Mineral. 1, 205.

wasserstoffs im Verhältnifs zu der sehr kleinen Menge des entweichenden Wassers, welches rasch vom Chlorwasserstoff weggeführt wird, so ist es fraglich, ob man die Wirkung eines derartigen Chlorwasserstoffes als diejenige eines feuchten Gases bezeichnen kann, wie es Brauns in seiner Abhandlung thut. — Auf eine theoretische Discussion dieser Ergebnisse wird verzichtet. *Kpl.*

R. Brauns. Ueber die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Serpentin [1]. — Die Ausführungen E. A. Schneider's (vgl. das vorstehende Referat) haben den Verfasser nicht davon überzeugen können, dafs bei den Versuchen von Clarke und Schneider der geringe Wassergehalt des Chlorwasserstoffs ohne Einflufs gewesen sei; vielmehr bleibt er bei seiner Ansicht, dafs ganz trockener Chlorwasserstoff auf die fraglichen Silicate überhaupt nicht einwirkt, und dafs die Schlüsse der genannten Autoren über die Constitutionen der Silicate aus der Reaction mit Chlorwasserstoff unzulässig sind. *Kpl.*

Titan. Zirkon. Thor.

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Titans [2]. — Die älteren Methoden zur Darstellung von metallischem Titan, die alle auf der Reduction von Titanverbindungen durch Alkalimetalle basirten, lieferten stets physikalisch schlecht definirte amorphe Metallpulver, die überdies noch Alkalimetall, Silicium, Sauerstoff und Stickstoff enthielten. Dagegen gelingt es, die Titansäure im elektrischen Ofen durch Kohle zu reduciren und auf diese Weise eine nur durch wenig Kohlenstoff verunreinigte Titanschmelze zu erhalten. Diese Reduction läfst sich jedoch nur unter besonderen Vorsichtsmafsregeln mit sehr grofsen Stromstärken in der angedeuteten Weise leiten. Erhitzt man das Titansäure-Kohlegemisch bei 50 Volt mit 100 Amp. im Kohletiegel, so erhält man nur ein blaues Titanoxyd; bei 70 Volt und 300 bis 350 Amp. kommt man zu dem bronzefarbenen Stickstofftitan Ti_2N_2 von Friedel und Guérin; erst bei wesentlich gröfseren Stromstärken, also bei stark erhöhter Temperatur, wird die bekanntlich sehr stabile Stickstoffverbindung zersetzt, und man erhält unter Anwendung von 1000 Amp. mehr Titancarbid oder metallisches Titan, je nachdem man Ueberschufs an Kohle anwendet oder nicht. Eine Titanschmelze von ca. 7 bis 15 Proc. Kohlenstoffgehalt wurde erhalten beim 10 bis 15 Minuten dauernden Erhitzen

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 8, 348—351. — [2] Bull. soc. chim. [3] 13, 959—965; Compt. rend. 120, 290—296.

eines innigen Titansäure-Kohlegemisches ($TiO_2 + 2C$) in einem cylindrischen Kohletiegel durch den Lichtbogen eines Stromes von 1000 bis 1200 Amp. bei 60 Volt. Anwendung eines Stromes von 2200 Amp. steigerte die Ausbeute erheblich. Unter der Metallschmelze fand sich eine Schicht von krystallisirtem Stickstofftitan und unter diesem das blaue Oxyd. Um den Kohlenstoff aus dieser Schmelze nach Möglichkeit zu entfernen, wurde sie nochmals im Gemisch mit Titanoxyd durch einen Strom von 2000 Amp. erhitzt. Das so erhaltene reinste *Titanmetall* enthielt noch ca. 2 Proc. Kohlenstoff, die nicht entfernt werden konnten. Es ist — unter diesen Umständen hergestellt — eine geschmolzene Masse von glänzend weifsem Bruch, die Bergkrystall und Stahl ritzt, sich aber doch leicht pulvern läfst. Ihr spec. Gew. ist 4,87. Besonders ausgezeichnet ist das Titan dadurch, dafs es bei 800° in Stickstoff *unter starker Wärmeentwickelung* verbrennt. Mit Silicium und Bor vereinigt es sich im elektrischen Ofen zu krystallinischen Verbindungen von Diamanthärte. Kohle löst sich in dem geschmolzenen Metall auf. Ueber sein Verhalten zu den Halogenen und Sauerstoff zu Schwefel und Phosphor, sowie zu den gebräuchlichen chemischen Reagentien mufs im Original nachgesehen werden. Im Ganzen zeigt es den chemischen Charakter eines Metalloids., speciell des Siliciums. — *Titancarbid*, TiC, erhält man, wenn man ein Titansäure-Kohlegemisch (160 Thle. TiO_2 + 70 Thle. C) mit 1000 Amp. (bei 70 Volt) 10 Minuten lang erhitzt, in Form eines Krystallaggregates vom spec. Gew. 4,25. Von Salzsäure wird es gar nicht, von Königswasser nur sehr langsam angegriffen; in seinem sonstigen chemischen Verhalten ist es dem Titan sehr ähnlich. Das in der oben angegebenen Weise dargestellte *Stickstofftitan*, Ti_2N_2, bildet einen bronzefarbigen Schmelzflufs von grofser Härte (ritzt Rubin) und dem spec. Gew. 5,18. Das bei relativ geringen Stromstärken entstehende tief indigblau gefärbte *Titanoxyd* scheint mit dem von Lougier und Karsten dargestellten Protoxyd identisch zu sein. Seine nähere Untersuchung steht noch aus. *Kpl.*

Henri Moissan. Verfahren zur Darstellung von geschmolzenem Titan[1]). — Durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens wird aus einem Gemisch von Kohle und einer Titansauerstoffverbindung, z. B. Titansäure, Titan reducirt. Die Reductionstemperatur wird hierbei so hoch gehalten, dafs die Stickstoffverbindung des Titans (TiN_2) nicht entstehen kann. *Op.*

[1]) D. R.-P. Nr. 82282.

Lucien Lévy. Ueber das krystallisirte Titan und die Verbindungen des Titans mit dem Silicium[1]. — Bei der Einwirkung von *Titanchlorid* auf *Bor*, *Aluminium*, *Silicium* u. s. w. hatte der Verfasser früher Krystalle erhalten, die er für *Titanmetall* ansprach. Eine sichere Entscheidung über die Natur dieser Krystalle war nicht zu treffen, weil nicht hinreichend Material vorhanden war. Bei der Wiederholung der Versuche mit Titanchlorid und Silicium im grofsen Mafsstabe erhielt der Verfasser Krystalle von der Zusammensetzung Ti_2Si. Er hält es trotzdem nicht für ausgeschlossen, dafs unter Umständen auch reines Titan entsteht. *Kpl.*

E. A. Schneider. Kritische Studien auf dem Gebiete der Chemie des Titans[2]. — I. Ueber das *elementare Titan.* Aus den älteren Angaben über metallisches Titan ist nicht mit Sicherheit zu ersehen, ob die beschriebenen Producte wirklich als Metall zu betrachten sind, oder ob sie nur irrthümlicher Weise für solches gehalten wurden. Deswegen wurde die Reduction des *Titanfluorkaliums* durch *Natrium* im Wasserstoffstrom wiederholt und das Product *„amorphes Titan“* analysirt. Es bestand aus 75,34 Proc. Metall und 15,90 Proc. *Titansäure.* Die Annahme, dafs hier ein homogenes niedriges Oxyd vorliegt, ist unwahrscheinlich. Das amorphe Titan nimmt begierig *Wasserstoff* auf; ob es sich dabei um eine *Absorption* oder um die Bildung eines *Hydrides* handelt, liefs sich nicht entscheiden. Das Product ist selbstentzündlich, verliert diese Eigenschaft aber nach längerer Berührung mit Wasser. Eine Zersetzung von siedendem Wasser durch das Metall findet *nicht* statt; ebenso ist das letztere gegen kalte Chlorwasserstoffsäure sehr beständig. Titan verbindet sich bei sehr hohen Temperaturen mit Kupfer zu einer weifsen, sehr harten Legirung. Es reducirt trotz seiner grofsen Affinität zum Sauerstoff auch bei sehr hohen Temperaturen nicht Silicium- oder Aluminiumoxyd. — II. Zur Kenntnifs der *Nitride des Titans.* Durch die Untersuchungen von Wöhler, sowie von Friedel und Guérin schien die Existenz der Nitride Ti_3N_4 und TiN sichergestellt. Eine Analyse des als Ti_3N_4 angesprochenen Körpers liefs jedoch einen Sauerstoffgehalt von ca. 5,5 Proc. erkennen, über dessen Ursache und Bedeutung noch keine Klarheit vorhanden ist. Dieses sauerstoffhaltige, tief indigoblaue Titannitrid „Nitrid A“ bleibt beim Glühen in Wasserdampf und in trockenem Chlorwasserstoff unverändert. Beim sehr starken Erhitzen in Stickstoff wird es gelb-

[1] Compt. rend. **121**, 1148—1150. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. **8**, 81—97.

braun und verliert dabei ca. 3 Proc. Stickstoff; hieraus ist auf die Bildung einer niedrigeren Stickstoffverbindung des Titans bei sehr hohen Temperaturen zu schliefsen. Beim starken Glühen von elementarem (oxydhaltigem) Titan im Ammoniakstrom konnte ein sauerstofffreies Nitrid nicht erhalten werden. — III. Ein Versuch, die *relative Affinität des Stickstoffs zu Titan, Bor und Magnesium* zu bestimmen. Beim starken Erhitzen von Ti_3N_4 mit Mg oder B, von BN mit Ti oder Mg und von Mg_3N_2 mit Ti oder B wurde keinerlei Reaction beobachtet. — IV. Versuche zur Synthese des *Cyanstickstofftitans.* Analog dem von Wöhler dargestellten Additionsproduct von *Titantetrachlorid* und *Chlorcyan* läfst sich auch beim Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbade eine Verbindung von *Titanchlorid und Bromcyan*, $TiCl_4 . CNBr$, gewinnen, die in schönen gelben Krystallen sublimirt und mit trockenem Ammoniak ein ziegelrothes Additionsproduct bildet. Diese Verbindung liefert beim Glühen nicht, wie erwartet wurde, Cyanstickstofftitan, sondern ein einfaches Nitrid, woraus auf die Constitution $Cl_2{=}Ti{<}^{Cl}_{N}{\!/\!\!/}C{<}^{Cl}_{Br}$ geschlossen wurde. — V. Ueberführung des „Nitrids A" in ein *Sulfid des Titans.* Wenn man das „Nitrid A" in einer Wasserstoffatmosphäre in Schwefeldampf zum Glühen erhitzt, so erhält man ein grauschwarzes, krystallinisches Sulfid, dessen Analyse auf ein *Titansesquisulfid* schliefsen läfst. — VI. Existirt ein *Titanchloroform*? Leitet man ganz trockenen Chlorwasserstoff über elementares Titan bei 300°, so erhält man ein gechlortes nichtflüchtiges Product, es entsteht aber kein flüchtiges Titanchloroform. Dagegen erscheint es nicht ausgeschlossen, dafs dieses sich bei höheren Temperaturen neben Tetrachlorid bildet. — VII. Das *Hydrosol der Titansäure* läfst sich gewinnen, wenn man eine salzsaure oder schwefelsaure Titansäurelösung mit Weinsäure versetzt, darauf Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzufügt und die Flüssigkeit der Dialyse unterwirft. *Kpl.*

F. P. Venable. Die Zirkonchloride [1]). — In einer früheren Mittheilung [2]) hatte der Verfasser angegeben, dafs man reines *Zirkontetrachlorid* erhält, wenn man das Hydroxyd in starker Salzsäure löst und die entstehenden Krystalle aus starker Salzsäure mehrfach umkrystallisirt. Die Substanz war als Tetrachlorid nur auf Grund von Zirkonbestimmungen angesprochen worden. Bei der Ausführung von Chlorbestimmungen zeigte sich

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 842—843. — [2]) JB. f. 1894, S. 509.

nun, dafs das beschriebene Product nicht ein Tetrachlorid, sondern ein *Zirkonoxychlorid* ist, für welches sich als einfachste Formel ergiebt $Zr_8(OH)_5Cl_7 . 5 H_2O$. *Kpl.*

F. P. Venable u. Charles Baskersville. Zirkonsulfit [1]). — Beim Kochen einer fast neutralen *Zirkonsulfat*lösung mit *schwefliger Säure* tritt kein Niederschlag auf; wenn man dagegen in eine ganz schwach ammoniakalische, verdünnte *Zirkonchlorid*lösung schweflige Säure einleitet, so erhält man sofort einen Niederschlag, der sich — wegen der entstehenden Salzsäure — zum Theil wieder löst. Kocht man diese Lösung nach dem Verdünnen stark, so tritt wieder eine Fällung auf, die der Analyse nach aus *basischem Zirkonsulfit* besteht. *Zirkonhydroxyd* wird von schwefliger Säure zum Theil gelöst, zum Theil in ein unlösliches basisches Sulfit verwandelt. Aus den Lösungen von Zirkonhydroxyd in wässeriger schwefliger Säure scheidet sich bisweilen eine gelatineähnliche Masse ab, die gleichfalls die Zusammensetzung eines basischen Sulfits besitzt und beim Trocknen schweflige Säure verliert. In allen diesen Körpern ist nur relativ wenig schweflige Säure vorhanden, sie sind deswegen entweder als sehr instabile Verbindungen oder aber als Gemische mit Hydroxyd zu betrachten. Ein *neutrales Sulfit*, $Zr(SO_3)_2 . 7 H_2O$, wurde erhalten, als die über den erwähnten Niederschlägen stehende saure zirkonhaltige Flüssigkeit über concentrirter Schwefelsäure verdunstet wurde; es bildet harte, weifse Krystalle. Beim Vermischen einer schwach sauren Zirkonchloridlösung mit Natriumsulfit entsteht ebenfalls ein flockiger Niederschlag, in dem viel Zirkon (4 Mol.) auf wenig schweflige Säure (1 Mol.) vorhanden ist. *Natriumthiosulfat* erzeugt in Zirkonchloridlösungen Niederschläge, die aber nicht als Verbindungen aufzufassen sind. *Kpl.*

Edgar F. Smith und Harry B. Harris. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Dioxyde von Zirkon und Thorium [2]). — Wenn man Zirkondioxyd mit Phosphorpentachlorid in ein Rohr einschmilzt, so tritt Reaction erst beim längeren Erhitzen auf 190° ein. Es bildet sich Phosphoroxychlorid und nach dem Abdestilliren desselben im Chlorstrome sublimiren grofse Krystalle von *Zirkontetrachlorid*. Ebenso wird *Thoriumdioxyd* in das Chlorid verwandelt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 240°. Das hierbei resultirende Product enthält jedoch etwas Phosphor. *Kpl.*

J. W. Ling. Zur Thoriumfrage [3]). — Als Ausgangsmaterial

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 448—453. — [2]) Daselbst, S. 654—656. — [3]) Chemikerzeit. 19, 1468—1469.

für die Herstellung des für das *Auer'sche Incandescenzlicht* erforderlichen *Thoriumnitrates* kommt in erster Linie *Thorit*, sodann auch der *Monazitsand* in Betracht. Der erstere ist sehr selten; der letztere zeigt sehr variablen Thoriumgehalt, so dafs es rathsam ist, zur Prüfung gröfsere Mengen fabrikatorisch zu verarbeiten, um ihren Werth kennen zu lernen. Die Analyse des Monazitsandes und die Abscheidung des Thoriums beruht auf den Thatsachen, dafs dies Element ein in gesättigter Kaliumsulfatlösung schwer lösliches *Kaliumdoppelsulfat* bildet, und dafs das *Thoroxalat* in heifser Ammonoxalatlösung löslich ist, wodurch es sich vom *Cer* unterscheidet. Das für Incandescenzzwecke zu verwendende Thorium mufs eisen- und alkalifrei sein. Reines Thorium liefert kein brauchbares Licht. Erst durch Zusatz einiger anderer Substanzen erhält man den bekannten hervorragenden Lichteffect. *Kpl.*

R. J. Gray. Zur Thoriumfrage [1]. — Das für die *Gasglühlichtindustrie* wichtigste Rohmaterial, der *Monazitsand*, findet sich in Amerika an vielen Stellen, und zwar z. B. in Nordamerika in Canada und Connecticut, Yorktown (Winchester Co. N.-J.) Carolina, Virginia, in Brasilien bei Antioquia, Bahia, Minas Geraes, Caravellas und S. Pedro, sowie in Rio Chico, Villa Bella, Cuyabá und Goyaz. Die ursprüngliche Lagerstelle des Monazits ist in Amerika ein gneissoidisches Gestein, das aufserdem noch *Zirkon*, *Rutil*, *Xenotim*, *Samarskit*, *Columbit*, *Thorit*, *Orthit*, *Chromit*, *Magnetit*, *Corund*, *Titanit*, *Diamant* und *Gold* eingesprengt enthält. Die Zusammensetzung einiger gut ausgewaschener Monazitsande ergiebt sich aus der folgenden Tabelle, bei der nur die seltenen Erden berücksichtigt wurden:

Fundort	Ceritoxyde	Ytteritoxyde	Thoriumoxyd
Quebeck	50,2	4,5	1,1
Connecticut	61,0	—	1,4
Nord- und Südcarolina	58,0	—	0,32
	63,3	0,1	0,80
	39,0	—	0,23
Bahia	53,0	1,2	1,2
Minas Geraes	51,0	2,2	2,4
Rio Chico	53,0	3,2	4,8
Villa Bella	62,4	4,4	5,3
Goyaz	64,1	5,1	7,6

Kpl.

[1] Chemikerzeit. 19, 705—706.

G. Thesen. Die technische Darstellung von Thoriumnitrat[1]). — Norwegischer *Monazit* enthält ca. 12 Proc. Thoroxyd, während brasilianischer *Monazitsand* einen Gehalt von 5 bis 7 Proc. zeigt. Der fein gemahlene Monazit wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen und aus der entstandenen Lösung werden die gesammten Erden als Oxalate gefällt. Um den Oxalsäureverbrauch zu beschränken, kann man auch die Erden als Natriumdoppelsulfate *fractionirt* auskrystallisiren. *Kpl.*

Zinn.

Marie Georges Bachimont. Verfahren zum Aufschliefsen von antimon-, zinn- oder arsenhaltigen Erzen auf trockenem Wege[2]). — Die gepulverten Erze werden, mit trockenem Eisenchlorür gemischt, in geschlossenen Behältern erhitzt, wobei sich die Metalloxyde bezw. -sulfide mit dem Eisenchlorür in flüchtige Metallchloride und Eisenoxyd bezw. -sulfid umsetzen. Die flüchtigen Metallchloride werden unter Luftabschlufs in einer Lösung von Eisenchlorür aufgefangen und gelöst und aus dieser durch metallisches Eisen ausgefällt. Ist Zinnchlorid mit überdestillirt, welches durch Eisen nicht gefällt wird, so gewinnt man nach der Fällung mit Eisen das Zinn durch Elektrolyse. *Op.*

Thomas Guy Hunter. Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns aus Weifsblechabfällen[3]). — Die Weifsblechabfälle werden mit einer Kupfersulfatlösung behandelt, wobei unter Ausfällung von Kupfer Zinn in Lösung geht. Aus dieser werden nach Freilegung des Eisens der Weifsblechabfälle noch etwa in Lösung befindliches Kupfer, sowie Zinn unter Bildung von Eisensulfat in metallischer Form ausgeschieden. Nach Entfernung des Eisensulfates werden das ausgeschiedene Kupfer und das Zinn entweder zu einer Legirung zusammengeschmolzen oder nach irgend einem bekannten Verfahren von einander getrennt. *Op.*

Ferdinand Edmund Schönherr. Verfahren zum Verzinnen kupferner Cylinder für Appreturzwecke[4]). — Um die kupfernen Cylinder besonders haltbar zu verzinnen, werden dieselben zunächst stark verzinnt, dann gut geprischt, nochmals gereinigt, von innen ausgeglüht und hierauf wiederholt auf dem Ambofs geprischt. *Op.*

M. E. Waldstein, A. H. Peter und E. Spott. Verfahren zum Beizen mit Zinnverbindungen[5]). — Die Beizung wird in der Weise ausgeführt, dafs man die Faser in eine Zinnsäurelösung

[1]) Chemikerzeit. 19, 2254. — [2]) D. R.-P. Nr. 80225. — [3]) D. R.-P. Nr. 78344. — [4]) D. R.-P. Nr. 79448. — [5]) D. R.-P. Nr. 80790.

bringt und alsdann durch Einwirkung eines Metallsalzes, z. B. Bleiacetat, oder Erdalkalisalzes, z. B. eines Baryumsalzes, ein unlösliches Salz der Zinnsäure bildet. Diese Beizung soll die Gewebsfaser mehr als die übliche Beizung mit Zinnchlorid schonen. *Op.*

Richard Lorenz. Ueber die Darstellung von Zinntetrachlorid in grofsen Quantitäten [1]). — Analog der Einwirkung von Brom auf Zinn (vgl. das folgende Referat) vollzieht sich auch die *Reaction zwischen Chlor und Zinn* bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich intensiver als beim Erhitzen. Zur Darstellung von *Zinntetrachlorid* füllt man ein 75 bis 100 cm langes, einseitig zugeschmolzenes Rohr von 5 bis 6 cm Weite mit Zinngranalien, versieht es mit einem Stopfen, der Kühler und ein bis auf den Boden des Gefäfses hinabreichendes Gasleitungsrohr trägt, und leitet durch letzteres ohne weitere Wärmezufuhr trockenes Chlor ein. Es ist zweckmäfsig, am Anfange bereits etwas fertiges Zinntetrachlorid hinzuzufügen. — In dem Mafse, wie sich flüssiges Chlorid bildet, sinken die Granalien herab. Das Product wird durch Destillation gereinigt; es zeigt sofort den normalen Siedepunkt 114°. *Kpl.*

Richard Lorenz. Ueber die Darstellung von Zinntetrabromid in grofsen Quantitäten [2]). — Bromdampf und flüssiges Brom wirken bei Temperaturen von 201° (Siedepunkt von $SnBr_4$) bis 230° (Schmelzpunkt von Zinn) auf Zinn nur wenig ein; dagegen vollzieht sich eine heftige *Reaction zwischen Zinn und flüssigem Brom* bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Herstellung des *Zinntetrabromids* im Grofsen bringt man in einen Destillirkolben Stangenzinn und läfst aus einem Hahntrichter mit capillarer Spitze ohne Erwärmen Brom zutropfen, wobei sich die Temperatur höchstens auf 59° steigern darf. Wenn das Zinn fast verbraucht ist, so ersetzt man den Tropftrichter durch ein Thermometer und erwärmt nun den Kolbeninhalt — bei aufsteigender Lage des Destillirrohres — bis zum Sieden; dabei entweicht alles überschüssige Brom. Sodann wird das Tetrabromid, das sofort den richtigen Siedepunkt (201°) besitzt, abdestillirt. Das Destillat erstarrt zu einer schneeweifsen, schön krystallisirenden Masse, die man noch dadurch reinigen kann, dafs man die letzten flüssigen Antheile abgiefst. Das Präparat ist völlig rein. — Der Apparat kann längere Zeit ohne Beaufsichtigung functioniren. *Kpl.*

Richard Lorenz. Ueber die beiden Modificationen der Zinnsäure [3]). — Die durch Alkalien aus *Zinntetrachlorid*lösung

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 44—46. — [2]) Daselbst 9, 365—368. — [3]) Daselbst, S. 369—381.

ausgefällte *Zinnsäure* wird als *a-Zinnsäure*, die durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure erhaltene als *b-Zinnsäure* bezeichnet. Die beiden Modificationen zeigen sich in ihrem ganzen Verhalten (Löslichkeit in Säuren, Fällbarkeit durch verschiedene Reagentien) durchaus verschieden, doch kann diese Verschiedenheit nicht auf das Bestehen verschiedener Hydratationsstufen [etwa $Sn(OH)_4$ für a-Zinnsäure und $SnO(OH)_2$ für b-Zinnsäure] zurückgeführt werden, da beide Modificationen in jedem Hydratationsgrade erhalten werden können. Eine wässerige Zinntetrachloridlösung zeigt eine langsam verlaufende Umwandlung der darin enthaltenen a-Zinnsäure in b-Zinnsäure, die z. B., wie Löwenthal fand, dadurch zum Ausdruck kommt, dafs zur Fällung der gleichen Menge einer Ferrocyankaliumlösung [1]) immer steigende Mengen der Zinntetrachloridlösung erforderlich sind. Diese Reaction wurde vom Verfasser näher studirt und es zeigte sich z. B., dafs zur Fällung eines Cubikcentimeters einer Ferrocyankaliumlösung nach 2, 5, 6, 14 und 27 Tagen 12, 25, 26, 30, 50 ccm einer Zinntetrachloridlösung erforderlich waren. Da die Fällung der negativen Ferrocyanionen bedingt ist durch die Gegenwart von Zinnionen, so wird aus den beschriebenen Versuchen gefolgert, dafs in der Zinntetrachloridlösung allmählich eine Abnahme der Zinnionen stattfindet, die wahrscheinlich durch fortschreitende hydrolytische Dissociation bedingt ist. — *Zinntetrabromid* löst sich klar in Wasser, es beginnt jedoch sehr bald eine allmählich fortschreitende Abscheidung von Zinnsäure in der Lösung. Um diese Reaction quantitativ zu verfolgen, wurde von Zeit zu Zeit eine Probe der Lösung durch ein Pukall'sches Thonfilter abfiltrirt und ihr Zinngehalt bestimmt. — Es läfst sich nun unter der Annahme, dafs die Reaction nach der Formel $SnBr_4 + 4H_2O = 4HBr + Sn(OH)_4$ verläuft, und dafs der Wassergehalt der Lösung constant bleibt, für die Reactionsgeschwindigkeit die folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} = const,$$

in der t die seit der Auflösung verflossene Zeit, a die ursprünglich vorhandene, x die ausgefallene Zinnmenge bedeuten. Aus den analytischen Daten ergiebt sich in der That, dafs die linke Seite der obigen Gleichung einen ziemlich constanten Werth liefert, doch glaubt der Verfasser, dafs noch Nebenreactionen stattfinden. *Kpl.*

[1]) Es bildet sich ein Niederschlag von Ferrocyanzinn, der indessen nicht constant zusammengesetzt ist.

Metalle.

Allgemeines. Complexe Verbindungen.

H. Moissan. Ueber die Wirkung hoher Temperatur auf Metalloxyde[1]. — *Calciumoxyd* bedeckt sich im elektrischen Lichtbogen (50 Volt, 25 Amp.) mit weifsen Krystallen von reinem Oxyd. Wendet man dasselbe Calciumoxyd an, welches das Material des Ofens bildet, reich an Aluminiumoxyd und eine gelbe Farbe von Eisenoxyd besitzt, so werden auch schöne Krystalle vom spec. Gew. 3,29 erhalten, die 97,3 Proc. CaO, aber nur 1,6 Proc. Al_2O_3, 0,45 Proc. Kieselsäure und Spuren von Eisenoxyd enthalten. Bei Anwendung eines Stromes von 50 Volt und 100 Amp. wird die Krystallisation noch reichlicher und schneller; bei 350 Amp. und 70 Volt tritt Schmelzung und Rekrystallisation ein. Reines Calciumoxyd schmilzt eben so leicht und gut wie das Ofenmaterial. Bei 110 Volt und 1200 Amp. tritt die Schmelzung und Verflüchtigung des Kalkes mit grofser Intensität ein. Der obere Theil des Ofens wird mit einer geschmolzenen, 2 bis 3 cm dicken Schicht bedeckt, welches krystallinisch erstarrt und bei 18° das spec. Gew. 3,12 besitzt. In einem Ofen von Calciumcarbonat erhält man dieselben Resultate. Beim Zufügen von Aluminiumoxyd in gröfseren Mengen sinkt der Schmelzpunkt bedeutend. *Strontiumoxyd* krystallisirt wie Kalk bei Anwendung eines Bogens von 50 Volt und 75 Amp. Bei 70 Volt und 350 Amp. schmilzt das reine Strontiumoxyd und bildet dabei eine klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt. Strontiumoxyd schmilzt und krystallisirt leichter als Calciumoxyd. *Baryumoxyd* ist schon bei Anwendung eines Bogens von 50 Volt und 25 Amp. flüssig und verflüchtigt sich leicht bei etwas höherer Spannung; beim Erkalten der geschmolzenen Masse krystallisirt es schön. *Magnesiumoxyd* liefert bei höherer Temperatur als Calcium schöne, mehrere Millimeter lange Krystalle (50 Volt, 120 Amp.). Bei 360 Amp. und 70 Volt liefert Magnesia eine durchscheinende, milchglasartige Masse. Magnesiumoxyd wird im elektrischen Ofen nicht durch Kohlenstoff reducirt. Das specifische Gewicht des Magnesiumoxyds, welches im elektrischen Ofen geschmolzen war, wurde bestimmt. Es wurde gefunden: MgO (im Windofen) 3,577, MgO (Ofenplatten im elektrischen Ofen) 3,589, MgO (geschmolzene Masse) 3,654, alles bei 20°. Demnach steigt die Polymerisation

[1]) Ann. chim. phys. [7] 4, 136—144.

des Magnesiumoxyds bis zum Schmelzpunkt und variirt von 3,19 bis 3,65. *Aluminiumoxyd* schmilzt bei Anwendung eines Stromes von 50 Volt und 25 bis 30 Amp. und krystallisirt schnell beim Erkalten; versetzt man das Oxyd mit einer geringen Menge von Chromoxyd, erhält man Krystalle von Rubin. Bei 75 Amp. und 250 Volt verflüchtigt sich das Aluminiumoxyd. *Chromsesquioxyd* schmilzt bei Anwendung eines Stromes von 30 Amp. und 55 Volt und liefert eine schwarze, glänzende Masse, welche dunkelgefärbte Krystalle enthält. Das geschmolzene Chromoxyd verbindet sich sehr schnell mit Calciumoxyd: mehrere Verbindungen werden dabei gebildet; eine von diesen bildet durchsichtige gelbe Krystalllamellen, welche 26,9 Proc. Chrom und 41,4 Proc. Calcium enthalten und die Formel $Cr_2O_3 . 4CaO$ besitzen. *Mangansuperoxyd* liefert im elektrischen Ofen Manganoxydul; *Eisensesquioxyd* giebt Eisenoxyduloxyd, welches mit Calciumoxyd leicht Verbindungen eingeht. *Nickeloxydul* schmilzt und giebt grüne Krystalle, *Kobaltoxydul* giebt rothe Krystalle. *Titansäure* liefert bei 50 Volt und 25 Amp. schöne, schwarze, prismatische Krystalle von Titansesquioxyd, welche sich bei einem Strome von 100 Amp. und 45 Volt verflüchtigen. *Kupferoxyd* wird im elektrischen Ofen vollständig zersetzt: es bildet sich metallisches Kupfer und eine Doppelverbindung von Calciumoxyd und Kupferoxyd. *Zinkoxyd* wird schnell verflüchtigt und bildet lange, durchsichtige Nadeln. *Cr.*

A. Villiers. Oxyde und Sulfide mit sauren und mit basischen Functionen[1]). — Aus genauen Untersuchungen über die Eigenschaften von Oxyden und Sulfiden geht hervor, dafs diese Verbindungen häufig in zwei Modificationen vorkommen, welche sich in chemischen und physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden. Die saure Modification kann mit einer Säure, die basische mit einer Base erst dann verbunden werden, wenn sie in die entgegengesetzte Modification verwandelt worden ist, und diese Umwandlung vollzieht sich auch ohne Einführung des Oxyds oder des Sulfids in chemische Verbindungen. Ohne ihre chemische Natur zu ändern, kann jede von beiden Modificationen in verschiedenen Formen existiren. *Cr.*

N. Kurnakow. Ueber complexe Metallbasen[2]). — In dieser Abhandlung berichtet Verfasser zuerst über die Constitution der Metallsalze der *Thiamide*. Die in einer früheren Arbeit beschriebenen Tetrathioharnstoffsalze $PtX_2 . 4CSN_2H_4$ und gemischte

[1]) Compt. rend. **120**, 498—499; Bull. soc. chim. [3] **13**, 324—326. — [2]) J. pr. Chem. [2] **51**, 234—256.

Verbindungen $PtCl_2 . 2 CSN_2H_4 . 2 NH_3$ sowohl als $PtCl_2 . 2 CSN_2H_4 . 2 C_5H_5N$ gehören unzweifelhaft zum Typus der Ammoniaksalze der ersten Base von Reiset, $PtX_2 . 4 NH_3$. Sowohl Thioharnstoffbasen als Ammoniumbasen besitzen eine analoge Constitution und beide Körperclassen müssen als Salze eines complexen Ammoniums betrachtet werden; in den genannten Verbindungen verhält sich der Thioharnstoff ähnlich dem Hydroxylamin und anderen schwachen Stickstoffbasen; er tritt als einsäurige Base auf und sein Schwefelatom nimmt einen unmittelbaren Antheil an dem Vorgange der Anlagerung verschiedener Körper an den Thioharnstoff. Es gelang nicht, Verbindungen des stark basischen Guanidins mit $PtCl_2$ und anderen Salzen, abgesehen von Palladiumsalzen, zu erhalten; das Guanidin reagirt hier ähnlich den Alkalien und den quartären Ammoniumbasen; mit Kaliumplatinchlorür in siedender Lösung entsteht ein grünlich schwarzer Niederschlag von Platinoxydul; mit Salzen von Kobalt und Kupfer werden die entsprechenden Hydrate gebildet u. s. w. Wässerige Lösungen von Guanidinnitrat und Silbernitrat geben weifse, nadelförmige Krystalle, deren Zusammensetzung je nach der vorhandenen Menge der einzelnen Componenten schwankt. Die Reaction der Lösung bleibt dabei neutral; der Niederschlag ist ein Doppelsalz der Nitrate und entspricht der Formel $2 AgNO_3 . CH_5N_3 . HNO_3$. Das Studium der Einwirkung von Alkylhaloiden auf Thioharnstoff liefert uns einen weiteren Grund für die Annahme, dafs der Schwefel zunächst den Angriffspunkt für die reagirenden Körper bildet. Verfasser bespricht näher diese Einwirkung und die früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand. Die Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallsalzen können ganz ebenso wie die mit Alkylhaloiden aufgefafst werden; Rathke gab daher der von ihm gefundenen Verbindung die Constitution $NH_2-C(SCu)=NH . HCl$. Die Eigenschaften der von Kurnakow erhaltenen complexen Platinverbindungen sind einer solchen Constitution völlig entsprechend. Die von Bernthsen für den asymmetrischen Thioharnstoff vorgeschlagene Benennung, Imidothiocarbaminsäure, ist nicht glücklich gewählt, da die Substitutionsproducte deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen; Verfasser schlägt vor, den *Isothioharnstoff* als *Mercaptanderivat des Methenylamidins* (Formamidins) zu betrachten: $HS-C(NH_2)=NH$. Die Metallverbindungen des Thioharnstoffs hat man zur Classe der Mercaptide zu rechnen. Analog dem Amylmercaptan verdrängt auch Thioharnstoff die Aethylsulfidgruppe aus dem Platoäthylsulfinchlorid und liefert das gelbe Salz $PtCl_2 . 4 CSN_2H_4$. Im Allgemeinen bildet Thioharnstoff Verbindungen

mit *den* Metallen, deren Mercaptidderivate eine gewisse Beständigkeit besitzen. Ebenso wie die Mercaptide nur in Gegenwart von Alkohol beständig sind, mufs auch bei der Darstellung der entsprechenden Thioharnstoffverbindungen Alkohol als Lösungsmittel benutzt werden. Verfasser kritisirt die von Reynolds[1]) angegebene Constitution der substituirten Thioharnstoffe und erklärt sich gegen die Reynold'sche Formel. *Methyl-diäthyl-Isothioharnstoff*, $NH(C_2H_5)-C(SCH_3)=N-C_2H_5$, aus dem Additionsproduct von symmetrischem Diäthylthioharnstoff und Methyljodid durch Natron ausgeschieden, giebt mit einer Lösung von Kalium-Platinchlorür allmählich einen gelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen, amorphen Niederschlag, welcher Schwefel und Spuren von Chlor und Stickstoff enthält; diese Anzeichen beweisen — verbunden mit dem procentischen Gehalt an Platin — die Bildung des Platinderivats, $Pt(SCH_3)_2$, *Platinderivat des Methylmercaptans*, in nicht völlig reinem Zustande. Unter denselben Bedingungen liefert *Triäthyl-Isothioharnstoff*, aus Diäthylthioharnstoff und Alkyljodid erhalten, das Plato-Alkylmercaptid, $Pt(S.C_2H_5)_2$. Das vorhandene experimentelle Material zeigt, dafs die Amidogruppe des Thioharnstoffs durch andere einwerthige Radicale (R, RO) ersetzt werden kann, wobei neue Körperclassen entstehen, die sich mit Aethylhaloiden eben so leicht wie Thioharnstoff verbinden und die Gruppe NH_2CS enthalten, in welcher der Wasserstoff tautomere Umwandlungen einzugehen fähig ist. Die hierbei entstehenden isomeren Körper verhalten sich zu den ursprünglichen wie Isothioharnstoff zu Thioharnstoff und sie sind in freiem Zustande unbeständig, existiren jedoch in Form von Derivaten, die durch Austausch des Wasserstoffs der Gruppe SH gegen Alkyle oder Metalle entstehen. Sie können als Mercaptanderivate betrachtet werden und zwar die *Isothiamide* als Derivate der *Imidoaldehyde*, H–CR=NH, und die *Isothiourethane* als Derivate der *Formimidoäther*, H–C(OR)=NH. Die genannten Körper sind einsäurige Basen, die viel schwächer als die Amidine sind. Die Thioamide und Thiourethane besitzen dieselbe Fähigkeit wie der Thioharnstoff, Additionsproducte mit Metallsalzen zu bilden, weil diese Eigenschaft durch die Anwesenheit der Gruppe $CSNH_2$ oder C(NH)SH bedingt ist. Weiter beschreibt Verfasser *Metallverbindungen des Thiacetamids*: bei Anwendung alkoholischer Lösungen gelang es, eine ganze Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche beweisen, dafs die Fähigkeit, Metallsalze anzulagern, beim Thiacet-

---

[1]) JB. f. 1888, S. 2197; f. 1891, S. 717.

amid nicht weniger entwickelt ist als beim Thioharnstoff. Die Verbindungen beider Körper gehören zu einem und demselben Typus, haben gemeinsame Reactionen und sind einander in einzelnen Fällen äufserlich sehr ähnlich, doch sind die complexen Thiacetamidsalze weniger beständig, besonders in Gegenwart von Wasser. Die *Platinverbindungen*, $PtX_2 . 4(CH_3 . CSNH_2)$, sind besonders charakteristisch. Das *Chlorid*, $PtCl_2 . 4\,Ac (Ac = CH_3CSNH_2)$, aus einer heifsen alkoholischen Lösung von 4 Mol. Thiacetamid mit einer warmen verdünnten Lösung von Kalium-Platinchlorür erhalten, bildet einen hellgelben krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen, durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen; es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und wird aus seiner Lösung durch Salzsäure unverändert gefällt. In trockenem Zustande ist es sehr beständig. Seine frisch bereitete Lösung giebt mit Natriumplatinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag des *Chloroplatinats*, $PtCl_2 . 4\,Ac . PtCl_4$. Das Chlorid $PtCl_2 . 4\,Ac$ ist in Alkalien leicht löslich; das Chloroplatinat ist in Gegenwart von Wasser unbeständig. Das Chlorid $PtCl_2 . 4\,Ac$ giebt mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen und Verdünnen mit Wasser das *Sulfat* $PtSO_4 . 4\,Ac$ als hellgelben, krystallinischen Niederschlag, welches aus mikroskopischen, dünnen, vierseitigen Tafeln besteht. Durch Vermischen von Lösungen von Thiacetamid und Kalium-Platinchlorür in der Kälte entsteht in unreinem Zustande die Verbindung $PtCl_2 . 2\,Ac$. Acetamid und Kalium-Platinchlorür geben dagegen blaue und violette Farbstoffe, die Platin enthalten und in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind; auch andere Amide geben blaue Verbindungen. Alle Metallsalze, die sich mit Thioharnstoff verbinden, reagiren auch mit Thiacetamid; so liefert Kalium-Palladiumchlorür hellgelbe Prismen von $PdCl_2\,4\,Ac$; Kupferchlorür liefert einige Verbindungen der allgemeinen Formel $CuCl . n\,Ac$, worin n bis zu 4 beträgt; $CuCl\,4\,Ac$ bildet gelbliche Nadeln oder Prismen. Frisch gefälltes Chlorsilber löst sich leicht beim Schütteln mit einer alkoholischen Lösung von Thiacetamid; die Lösung setzt glänzende, farblose Nädelchen, wahrscheinlich $AgCl . 3\,Ac$, ab. Das Chlorid der zweiten Base von Reiset löst sich beim Erwärmen mit einer wässerigen Thiacetamidlösung auf und giebt seideglänzende, farblose Nadeln eines gemischten Salzes, welches gleichzeitig Thiacetamid und Ammoniak enthält. Schliefslich wurden *Verbindungen des Xanthogenamids* untersucht, welche mit den Thioharnstoffderivaten analog sind. Eine überschüssige, heifse, alkoholische Lösung von Xanthogenamid liefert mit einer Lösung von Kalium-

platinchlorür einen gelblichen, amorphen Niederschlag, welcher beim Umschütteln verschwindet; wird die Lösung dann mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein hellgelber, krystallinischer Körper aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, ziemlich grofse, pyramidenförmige, durchsichtige Krystalle von *Tetraxanthogenamid-Platochlorid*, $PtCl_2 . 4 (NH_2 . CS . OC_2H_5) + C_2H_6O$, liefert. Die Krystalle sind monoklinisch, $a : b : c = 0,8920 : 1 : 1,1232$; $\beta = 78^0\ 11'$. Beobachtete Formen: $+P$, $-P$, $0P$, ∞P, $\infty \mathfrak{P}$; im Exsiccator oder bei 70° verlieren die Krystalle 1 Mol. Krystallalkohol; sie sind in Alkohol leicht löslich, schwerer in Wasser, Chloroform und Benzol. Das entsprechende *Sulfat*, aus dem Chlorid und Schwefelsäure erhalten, bildet vierseitige Blättchen, das *Chloroplatinat* einen orangegelben Niederschlag aus mikroskopischen, vierseitigen Prismen. In diesen Platinverbindungen ist das Metall an Schwefel gebunden; dies wird auch durch die Untersuchungen von Liebermann und Natanson[1]) über die Einwirkung der Alkylhaloide auf die Silberverbindungen des Phenyl- und Tolylthiourethans bewiesen. *Cr.*

N. Kurnakow. Ueber die zusammengesetzten Metallbasen[2]). — Das Studium der Metallbasen der Thiamide, welches von dem Verfasser ausgeführt ist, zeigt, dafs an der Bildung des zusammengesetzten Salzes Metallatom und Säurerest gleichzeitig theilnehmen, und dafs das Metallatom in den Thiamidsalzen mit dem Schwefelatom verbunden ist. Bei Untersuchung der Isomerieerscheinungen unter den Metallammoniakderivaten läfst sich die analoge Annahme machen. Die Structur solcher Salze wie $PtCl_2 . 4 CSN_2H_4$, $PtCl_2 . (CH_3CSNH_2)_2$ kann daher durch dieselben Schemata ausgedrückt werden, welche die gegenseitigen Beziehungen der constituirenden Theile in den Verbindungen der Metallsalze mit Ammoniak, Wasser u. a. ausdrücken. Die vorliegende Arbeit ist dem vergleichenden Studium dieser Frage gewidmet. Verfasser stellt zunächst die Ergebnisse zusammen, welche die Untersuchungen über die Beständigkeit der Metallammoniakverbindungen bisher gezeigt haben. Wird die Anzahl der auf 1 At. Haloid oder eine einwerthige Säuregruppe in den Metallammoniakverbindungen der höheren Typen fallenden Ammoniakpartikeln berechnet, so gelangt man zu folgendem Resultat: die geringste Anzahl Ammoniakmoleküle (1 bis 2) läfst sich in den beständigsten Salzen der Metalle der sechsten bis achten Gruppe des periodischen Systems (Chrom, Platin, Kobalt, Iridium) beobachten; die weniger be-

[1]) JB. f. 1880, S. 428. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 177—192, 490—528.

ständigen Verbindungen der Metalle der ersten Gruppe enthalten die gröfste Anzahl — bis zu $5\,NH_3$. Aus den Untersuchungen Isambert's[1]) geht hervor, dafs die Temperatur, für welche die Dissociationsspannung einen bestimmten Werth erlangt, mit der Zunahme der bei der Vereinigung der Haloidsalze mit Ammoniak frei werdende Wärme steigt. Unter den Metallammoniaksalzen verschiedener Beständigkeit besteht in Bezug auf ihr Verhalten gegen Säuren kein wesentlicher Unterschied; dies wird durch vergleichende Untersuchung der betreffenden Körper durchaus bestätigt. Schon Lachowitz[2]) hat aus seinen Untersuchungen geschlossen, dafs für die Salze verschiedener Metalle mit einer und derselben Säure die Fähigkeit zur Vereinigung mit Basen um so gröfser ist, je geringer die bei der Bildung des Salzes frei werdende Wärme ist; dies wird von Kurnakow anschaulich bestätigt; je geringer die bei der Bildung des Salzes ausgelöste Energie ist, um so mehr erweist sich letzteres fähig, bei der weiteren Vereinigung mit Ammoniak Wärme zu entbinden; demgemäfs wächst auch die Beständigkeit der resultirenden Salze. Lachowitz hatte auch den Schlufs gezogen, dafs die Fähigkeit zur Vereinigung für Salze eines und desselben Metalles mit verschiedenen Säuren mit der Bildungswärme des Salzes wächst. Die geringen Mengen gegenwärtig vorhandener factischer Daten scheint doch diesen Schlufs nur für die beständigeren Metallammoniaksalze zu rechtfertigen. Die Bildungswärme der Jodmetalle ist geringer als die der Bromide und Chloride; demgemäfs ist die Beständigkeit der Verbindungen von PtJ_2 und PdJ_2 mit Ammoniak und den Aminen geringer als die der entsprechenden Chlorverbindungen. Die umgekehrte Reihenfolge der Beständigkeit läfst sich in der anderen, die Grenze bildenden Gruppe der Metallammoniaksalze beobachten, also für die von Troost dargestellten Ammoniakverbindungen der Ammoniumsalze und für die des Calciumchlorids und -jodids. Weiter bespricht Verfasser die Veränderung in den chemischen Functionen des Metalls und der mit demselben verbundenen Säuregruppen bei der Vereinigung des Metallsalzes mit Ammoniak (oder Wasser). Durch Vergleichen der Glieder der fortlaufenden Reihe von $PtCl_2$ bis $PtCl_2\,4\,NH_3$ beobachtet man eine fortlaufende Veränderung in der chemischen Beweglichkeit des Chlors, indem es im Schlufsglied leicht beweglich ist und leicht in Wechselwirkung mit den Silbersalzen tritt. Parallel hiermit ruft der beständige Zuwachs an Ammoniak eine

[1]) JB. f. 1880, S. 366. — [2]) JB. f. 1889, S. 192.

charakteristische Veränderung in den Functionen des Platins selbst hervor; $PtCl_2$ entspricht einem Metalloxyde, während $PtCl_2 4 NH_3$ analog dem Aetzkali als Derivat einer ziemlich starken Base auftritt. An den Uebergangsformen von $PtCl_2$ bis zu $PtCl_2 4 NH_3$ sind deutlich die fortschreitenden Wandlungen in den Functionen von Metall und Haloid zu verfolgen. Uebrigens mufs auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. In der Fortsetzung der Arbeit[1]) werden die Analogien zwischen den Metallammoniakverbindungen und den Salzhydraten weiter ausgeführt. Bei den Salzhydraten lassen sich nach ihren Eigenschaften dieselben Grenzgruppen unterscheiden wie bei den Metallammoniakverbindungen. Die erste Gruppe enthält die weniger beständigen Hydrate der Salze der Alkalien und alkalischen Erden, welche sogenanntes Krystallisationswasser enthalten; auf ein Atom Haloid kommt auch hier die gröfste Anzahl Wassermoleküle. Durch eine Reihe von Beispielen wird gezeigt, dafs die Anzahl Wassermoleküle im Allgemeinen mit der Anzahl der im Salze enthaltenen Säurereste wächst. Die Existenz einer zweiten Endgruppe von Hydraten, die ihrem Charakter nach den beständigen Metallammoniaksalzen entsprechen, kann heute nicht mehr zweifelhaft erscheinen. Diese Gruppe enthält unter anderen die grünen und violetten Hydrate der Chromisalze, ferner Salze, welche durch Austausch von NH_3 gegen H_2O aus den Roseoverbindungen von Kobalt, Chrom und Rhodium vom Typus $MX_3 . 6 A$ entstanden sind. Das Wasser ist in diesen Verbindungen fester gebunden als bei den unbeständigen Hydraten und bewirkt tiefgehende Veränderungen in den Eigenschaften der genannten Salze; seinem Charakter nach kann es dem sogenannten Constitutionswasser nahegestellt werden. Verfasser bespricht die Bedeutung der angegebenen Beziehungen für das Verständnifs der in Lösungen vor sich gehenden Erscheinungen. Eine vergleichende Untersuchung des Einflusses der Hydratation auf die Löslichkeit der Salze in Wasser zeigt, dafs in den weitaus meisten Fällen der Austritt von Constitutionswasser von einer Verminderung der Löslichkeit begleitet ist. Austritt von sogenanntem Krystallisationswasser ruft Veränderungen nach der entgegengesetzten Richtung hervor. Verfasser unterwirft die bisher geltend gemachten Anschauungen über die Constitution der Metallammoniaksalze einer eingehenden Besprechung. Folgende drei grundlegende Gruppen sind zu unterscheiden: I. Die Theorie des fünfwerthigen Stickstoffs oder die

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 490—528.

Ammoniumtheorie in ihren verschiedenen Formen; II. die Annahme der Ungesättigtheit der Haloide und anderer Säuregruppen in den zusammengesetzten Salzen; die Theorie der chemischen Formen; III. die Vorstellung von den höheren Typen der Metallverbindungen (Mendelejeff); die Werner'sche Theorie. An dem vorliegenden theoretischen und experimentellen Material wird gezeigt, dafs nicht eine der drei genannten typischen Gruppen zur vollständigen Erklärung der Erscheinungen im Gebiete der zusammengesetzten Basen genügt; jede Gruppe erklärt einzelne Seiten des vorliegenden Gegenstandes und bietet uns einen Faden zum Fortschreiten im weiten Gebiete der zusammengesetzten Basen. Verfasser erbringt einen neuen Beweis für die Veränderlichkeit der Eigenschaften des Metallatoms durch Aufnahme verschiedener Gruppen in das Molekül, indem er die Molekularrefraction von Platin in verschiedenen Verbindungen bestimmt. Für das Lichtbrechungsvermögen des Platins fand er folgende Werthe:

in $PtCl_2 . 4NH_3$	zwischen	11,9	bis	16,7,
„ $PtCl_2(NO_3)_2 . 4NH_3$ . .	„	16,1	„	21,0,
„ $PtCl_4 . K_2$		24,7,		
„ $PtCl_6Na_2$		37,7.		

Die kleinsten Werthe kommen demnach den Ammoniakverbindungen zu. Verfasser schliefst aus dem sehr ausführlichen Ueberblicke, welchen er über die drei typischen Anschauungsweisen giebt, dafs keine unter ihnen die ganze Complicirtheit der Erscheinungen im weiten Gebiete der zusammengesetzen Basen umfafst. Die thatsächlichen Daten zeigen zur Evidenz, dafs bei der Bildung des zusammengesetzten Ammoniaksalzes $MX_m . nNH_3$ eine Veränderung der Functionen nicht nur eines beliebigen Bestandtheiles, etwa des Metalles, Säurerestes oder Ammoniaks, sondern aller gleichzeitig beobachtet wird. Werden diese Veränderungen als Resultat der Aenderung im Typus oder in der Bindungsweise der einzelnen Bestandtheile betrachtet, so lassen sich die zusammengesetzten Metallammoniakverbindungen als Ammoniumsalze bestimmen, in denen das Ammoniak vom Metall und den Säuregruppen gleichzeitig zurückgehalten wird. In dieser Bestimmung vereinigen sich die typischen Züge der hauptsächlichsten zeitgemäfsen Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze. Auf Grund der Untersuchung der Isomeren $PtCl_2 . 2NH_3 . 2C_5H_5N$ und der zusammengesetzten Thiamide läfst sich die Constitution der Verbindungen $MCl . a$, $MCl . 2a$, $MCl . 3a$ u. s. f. durch Formeln darstellen, welche ausdrücken, dafs jedes Molekül

NH_3 in unmittelbare Bindung mit dem Metall und Haloid tritt, z. B. $\mathrm{M}\begin{matrix}-a-\\-a-\end{matrix}\!>\!\mathrm{Cl}$, $\mathrm{M}\begin{matrix}\diagup a\diagdown\\-a-\\\diagdown a\diagup\end{matrix}\mathrm{Cl}$. Neben dieser Bindung liefse sich auch noch die Existenz einer unvermittelten Bindung zwischen Metallatom und Säurerest annehmen, z. B. $\mathrm{M}\begin{matrix}\diagup a\diagdown\\ \text{———}\end{matrix}\mathrm{Cl}$. Eine analoge Constitution mufs auch den Hydraten und anderen zusammengesetzten Salzen beigelegt werden. Die verschiedene Lagerung der Ammoniakmoleküle im Raume gegen die Metallatome und die Säurereste kann leicht dem Schema der zweiten Gattung angepafst werden. Die Constitution der Doppelsalze stellt sich analog den Metallammoniaksalzen dar. Uebrigens mufs bezüglich der detaillirten Angaben auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. *Cr.*

A. Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. II. Mittheilung [1]). — Diese Abhandlung ist gegen die Kritik von Jörgensen in seiner Arbeit über die Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen [2]) gerichtet. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen bespricht Verfasser die folgenden drei Fragen: 1. Ist ès gerechtfertigt, wie Jörgensen thut, die Frage nach der Constitution der Platinammoniakverbindungen von der Frage nach der Constitution der anderen Metallammoniakverbindungen (Co, Cr, Rh) zu trennen? 2. Ist eine vollständige Substitution der Ammoniakmoleküle durch Wasser in den Kobaltammoniaksalzen möglich, und welches ist die Constitutionsformel des Dichrokobaltchlorids? 3. Welche Constitution hat das Triamminkobaltnitrit? — Die erste Frage wird von Werner verneint, denn, wie von ihm und Miolati nachgewiesen, besteht eine vollständige Parallele im Verhalten der einzelnen durch die Verschiedenheit der Metallatome bedingten Classen von Metallammoniakverbindungen: diese Parallele wird durch eine graphische Darstellung der molekularen Leitfähigkeiten in Erinnerung gebracht. — Während Jörgensen die Nichtexistenz von Roseosalzen in der Platinreihe als Hauptverschiedenheit hervorhebt, behauptet Werner, dafs auch in der Platinreihe Roseosalze existiren und führt mehrere Beispiele von vermeintlichen Roseoplatinverbindungen an. Auch die analogen Isomerien, welche sowohl beim Kobalt als beim Platin auftreten, z. B. Croceo- und Flavosalze, Platiniammin- und Platinisemidiamminverbindungen, sprechen gegen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 153—188. — [2]) JB. f. 1893, S. 427.

die Sonderstellung der Platinbasen. Was die zweite Frage betrifft, so giebt Verfasser dem *Dichrokobaltchlorid* die Formel $Co{(NH_3)_3 Cl_3 \atop H_2O}$ und schliefst aus verschiedenen Eigenschaften der Dichrosalze und Praseosalze, dafs die ersteren Praseosalze sind, in denen ein Molekül Ammoniak durch ein Molekül Wasser ersetzt ist. Das Constitutionsproblem läfst sich doch bei der chemischen Methode nicht endgültig lösen, weil sich dabei viele störende Nebenwirkungen geltend machen, unter denen die Wirkung des Wassers von besonderer Bedeutung ist. — In den meisten Fällen kann das Problem durch eine physikalisch-chemische Methode gelöst werden, nämlich durch das Studium der elektrischen Leitfähigkeit; doch ist auch hier zu berücksichtigen, dafs viele Metallammoniaksalze in wässeriger Lösung in dem Sinne unbeständig sind, dafs sie unter Aufnahme von Wasser in neue Verbindungsclassen übergehen, in denen die Säureradicale die Eigenschaft, als Ionen zu wirken, besitzen, während sie dieselbe in den primären Verbindungen nicht besafsen. In solchen Fällen ist es deshalb von Wichtigkeit, möglichst schnell zu arbeiten, wenn man den richtigen Anfangswerth erhalten will. Solche physikalische Bestimmungen haben nie die erwähnte Parallele zwischen Dichro- und Praseosalzen bestätigt. Die physikalische Untersuchung bestätigte, dafs im Dichrokobaltchlorid nur *ein* Chlor direct als Ion fungirt, während Jörgensen beobachtet hat, dafs alle drei Chloratome in der Kälte durch Silbernitrat gefällt werden; diese letzte Erscheinung wird doch auch durch die schnell verlaufende Ionisirung in wässeriger Lösung zweideutig. Werner schliefst, dafs die Versuche und Argumentationen, mit denen Jörgensen seine Dichroformel zu stützen sucht, nicht beweiskräftig sind; vor Allem steht diese Formel in Widerspruch mit den Resultaten der Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, die von Werner und Miolati ausgeführt worden sind. — Aus seinen Versuchen schliefst Werner mit Sicherheit, dafs ein Ammoniakmolekül von den vier Ammoniakmolekülen der Praseosalze durch Wasser ersetzbar ist; durch diese Substitution kommt man zu den Dichrosalzen. — Weiter wird gezeigt, dafs man durch Ueberschichten von Kaliumdiamminkobaltnitrit mit concentrirter Schwefelsäure, Zusatz von concentrirter Salzsäure, bis das Aufbrausen bei weiterem Zusatz nur noch schwach ist, und Stehen des Gemisches in 24 Stunden ein grünes, dichroitisches Salz erhält, welches den Praseo- und Dichrosalzen in seinem Verhalten sehr ähnlich ist. Dieses Salz löst sich in Wasser mit schön

grüner Farbe, welche jedoch nur einen Augenblick beständig ist, dann aber successiv in Blau, Violett und Roth übergeht; aus der concentrirten blauen Lösung des Salzes erhält man beim Versetzen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure ein dunkel moosgrünes Salz. Läſst man die neutralen Lösungen langsam eindunsten, so erhält man hellgrüne Nadeln, die deutlich dichroitisch sind, mit röthlichem Schimmer; sie lösen sich in Wasser sehr leicht mit smaragdgrüner Farbe, welche sehr bald in Blau übergeht. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$; es ist *Diaquochlorpraseokobaltchlorid*. Als zusammenfassendes Ergebniſs seiner Untersuchungen über den Ersatz von Ammoniak durch Wasser in den Kobaltiaksalzen stellt Verfasser noch einmal den von ihm vertheidigten Satz auf: Metallammoniakverbindungen und Hydrate sind analog constituirte Verbindungen; durch successiven Ersatz von Ammoniak durch Wasser in den Metallammoniakverbindungen erhält man eine Uebergangsreihe von Aquoammoniakmetallsalzen, die die Metallammoniaksalze mit den Hydraten verbindet. — In dem dritten Abschnitte der Abhandlung wird über die Constitutionsformel des *Triamminkobaltnitrits* von Gibbs und über das damit isomere Erdmann'sche Triamminnitrit berichtet. — Als Mittelpunkt von Werner's System steht der Satz: „In der Verbindung $M\!<\!\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}$ zeigt kein negativer Complex mehr das Verhalten eines Ions". Gegenüber Jörgensen's Beweis für die Unrichtigkeit dieses Satzes, indem das Triamminkobaltnitrit von Gibbs sich bei der Behandlung mit Salzsäure im Gegensatz zu den Croceosalzen, in denen die beiden NO_2-Gruppen direct an Kobalt gebunden sind, wie das Nitrit einer Ammoniumbase verhalten sollte, leugnet Verfasser jeden Unterschied in dem Verhalten der Nitritgruppen der beiden Körperclassen; die Bestimmungen der Leitfähigkeit des Triamminnitrits sprechen auch dafür, daſs in dieser Verbindung keine Nitritgruppe als Ion wirkt und dasselbe gilt von dem Triamminnitrit von Erdmann; dieses Nitrit ist mit dem von Gibbs isomer, aber structuridentisch; diese Isomeren liefern durch Behandlung mit Salzsäure Triamminchlorodinitrite, die von einander vollständig verschieden sind, und aus denen man durch Einwirkung von Kaliumnitrit die entsprechenden Triamminnitrite unverändert zurückerhalten kann; damit ist die chemische Isomerie der beiden Verbindungen nachgewiesen, deren Formel $Co\begin{Bmatrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{Bmatrix}$ ist. Die vom Verfasser entwickelten Ansichten über

die räumliche Configuration der Metallammoniaksalze mit dem Radical (MA_6) ergeben in der That für Moleküle $M\frac{A_3}{X_3}$ zwei Raumformeln, das vorliegende ist der erste beobachtete Fall von geometrischer Isomerie bei Molekülen $\left(M\frac{A_3}{X_3}\right)$. Die den beiden Verbindungen nach der Theorie von Jörgensen zukommenden Formeln werden nach Werner durch die Thatsache widerlegt, dafs beide isomere Chloride $Co\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}$ durch Einwirkung von Ammoniak in gleicher und sehr guter Ausbeute Flavokobaltnitrit liefern: diese Reaction wird durch die räumlichen Formeln deutlich erklärt. Schliefslich enthält die Abhandlung einen Abschnitt über *Bestimmung der Configuration der geometrisch isomeren Kobaltammoniaksalze*, in welchem zuerst der Beweis dafür erbracht wird, dafs die Isomerie der Flavo- und Croceosalze auf derselben Ursache beruht, wie die Isomerie der Violeo- und Praseosalze, und dafs sich die beiden isomeren Reihen entsprechen. Aus Praseosalzen entstehen Croceosalze nach demselben Procefs, nach dem sich die Flavosalze aus den Carbonatosalzen (Violeosalzen) bilden: die Violeosalze besitzen die gleiche Configuration wie die Flavosalze, weil sie aus diesen entstehen. Mit ihnen isomer sind die beiden Reihen von Croceo- und Praseosalzen, von denen erstere aus letzteren entstehen. Verfasser stellt folgende Reihen auf, die sich vollkommen entsprechen ($NH_3 = a$):

$\left(Co\begin{matrix}a_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$ Praseosalze	$\left(Co\begin{matrix}a_4\\(CO_3)\end{matrix}\right)Cl$ Violeosalze
$\left(Co\begin{matrix}a_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$ P. Tetramminpurpureosalze	$\left(Co\begin{matrix}a_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$ V. Tetramminpurpureosalze
$\left(Co\begin{matrix}a_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)Cl_3$ P. Tetramminroseosalze	$\left(Co\begin{matrix}a_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)Cl_3$ V. Tetramminroseosalze
$\left(Co\begin{matrix}a_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)Cl$ Croceosalze	$\left(Co\begin{matrix}a_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)Cl$ Flavosalze.

Beide Reihen lassen sich, wie näher nachgewiesen wird, auf den allgemeinen Fall der Cis- und Transisomeren zurückführen. Uebrigens mufs auf die weitläufige Auseinandersetzung der Originalabhandlung hingewiesen werden. *Cr.*

A. Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. III. Mittheilung. Ueber Beziehungen zwischen Coordinations- und Valenzverbindungen[1]. — Die Abhandlung ist von rein theoretischem Inhalt. Als Einleitung werden diejenigen Darlegungen über Metallammoniakverbindungen mit dem Radical (MA_4) vorangestellt, die für die weiteren Betrachtungen von besonderer Wichtigkeit sind. Es wird gezeigt, dafs zwischen den Coordinations- und den eigentlichen Valenzverbindungen enge Beziehungen walten. Die genannte Classe Ammoniakverbindungen ist dadurch charakterisirt, dafs in den ihr zugehörigen Verbindungen stets vier Gruppen oder Atome mit einem als Centrum wirkenden Atom in directer Verbindung stehen und sie enthalten demnach ein Radical MR_4; ganz analog tritt in den Sauerstoffverbindungen vieler Elemente die Tendenz zur Bildung von Radicalen (MO_4) deutlich hervor und die Zahl 4 drückt den Grenzwerth des Sauerstoffgehaltes der Sauerstoffverbindungen einer grofsen Reihe von Grundstoffen aus. Die Analogie läfst sich weiter verfolgen. Bei den Verbindungen $[M(NH_3)_4]X_2$ entsteht durch den Austritt eines Ammoniakmoleküls gleichsam eine Lücke, in die ein aufserhalb stehendes negatives Radical eintreten kann; der dadurch hervorgebrachte Bindungswechsel bedingt gewissermafsen einen Functionswechsel des Säurerestes:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 = NH_3 + \left(Pt{(NH_3)_3 \atop Cl}\right)Cl.$$

Aehnliches kann constatirt werden, wenn aus einem Radical (MO_4) ein Sauerstoffatom austritt:

$$\left\{{O \atop {OPO \atop O}}\right\}H_3 \div O = \left\{{O \atop {OPH \atop O}}\right\}H_2;$$

in der phosphorigen Säure verhalten sich nur zwei Wasserstoffatome wie Hydroxylwasserstoffe, das dritte nimmt eine Ausnahmestellung ein. Gleiche Verhältnisse werden bei der Schwefelsäure constatirt:

$$\left\{{O \atop {OSO \atop O}}\right\}H_2 \div O = \left\{{O \atop {OSH \atop O}}\right\}H;$$

durch die veränderte Bindungsweise des einen Wasserstoffatoms werden dessen Eigenschaften in der schwefligen Säure wesentlich von denen des anderen Wasserstoffs abweichen. Die Regel läfst sich weiter verfolgen. Uebrigens mufs auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. *Cr.*

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 8, 189—197.

A. Werner. Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen. IV. Mittheilung[1]. — I. *Theorie der Oxysalze.* In der früheren Mittheilung wurde nur die zu Tage tretende allgemeine Gesetzmäfsigkeit über die Zusammensetzung der Verbindungstypen erörtert, weil die Beleuchtung der Ursache derselben erst im Zusammenhang mit einer allgemeinen Theorie der Molekülverbindungen ihre volle Bedeutung erlangen konnte. Dies im Einzelnen klar zu legen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, welche theoretischen Inhalts ist. Zuerst wird nachgewiesen, dafs die Definition der Bildung von Oxysalzen nach den gegenwärtigen Ansichten sich eindeutig nur dahin präcisiren läfst: Ein Sauerstoffsalz entsteht durch Vereinigung zweier Oxyde. Die Salzbildung ist als ein Specialfall der Vereinigung zweier einfacher Moleküle zu einer Verbindung höherer Ordnung anzusehen und ihre Ursache ist nicht, wie früher angenommen, die Fähigkeit der Sauerstoffatome der Oxyde, in Hydroxyle überzugehen; die Salzbildung folgt den allgemeinen Gesetzen der Bildung von Molekülverbindungen: für Sauerstoffsalze ist sie auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie die Bildung der sogenannten Coordinationsverbindungen, d. h. die *Sauerstoffsalze sind primäre Molekülverbindungen.* Für diese Ansichten werden verschiedene Beweise angeführt, z. B. die Existenz einer Anzahl von Verbindungen, in welchen ein zweiwerthiges Atom nur eine Coordinationsstelle besetzt, wie $(VF_6)K_3$; $(VF_5O)K_2$; $(VF_5O)(NH_4)_2$; $(WF_4O_2)(NH_4)_2$; $(WF_3O_3)(NH_4)_3$ u. a. II. *Theorie der Molekülverbindungen.* Die Lehre von der Valenz der Atome ist in ihrer heutigen Form in einem Sinne zu ausschliefslich. Als Ausdruck eines neuen, aus verschiedenen näher erwähnten Thatsachen sich ergebenden Princips stellt Verfasser folgenden Satz auf: Auch dann, wenn, nach der Valenzzahl zu schliefsen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft erscheint, besitzen dieselben trotzdem in vielen Fällen noch die Fähigkeit, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau complexer Moleküle zu betheiligen. Viele Elemente können, unabhängig von ihren wechselnden Valenzverhältnissen und sonstigen abweichenden Eigenschaften dadurch in nahe Beziehung zu einander kommen, dafs sie in einer grofsen Anzahl von Verbindungen stets eine gewisse Molekülform als Grenztypus anstreben. Der Grenztypus charakterisirt sich durch in bestimmter Hinsicht übereinstimmende, in den Verbindungen der betreffenden Elemente auftretende Radicale. Verfasser stellt

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 9, 382—417.

die Grenztypen (MA_6) und (MA_4) auf. Die Zahl der dem ersten Typus entsprechenden Verbindungen zählt nach Tausenden und dieselben leiten sich von einer grofsen Anzahl von Elementen ab. Typus (MA_6) wird als Octaëder dargestellt, M im Centrum, 6 A auf den Ecken liegend. Für das Centrumsatom M wird dann die Zahl 6 als *Coordinationszahl* bezeichnet. Die Coordinationszahl ist blofs eine Raumzahl; in welchen Grenzen sie von den bestimmbaren Atomvolumen abhängig ist, kann noch nicht discutirt werden; nur die Thatsache scheint mit voller Sicherheit klargelegt zu sein, dafs die Elemente mit kleinstem Atomvolumen sich dadurch charakterisiren, dafs ihre Coordinationszahl nur vier beträgt. Wenn das Atom zu wenig Energie besitzt, um die der Coordinationszahl entsprechenden Atome zu binden, so entstehen die unvollständigen Typen, welche den planen Grenztypus in Bezug auf die räumlichen Typen darstellen und durch die planen Coordinationszahlen im Gegensatz zu den räumlichen charakterisirt werden. Die plane Coordinationszahl, welche zur räumlichen Coordinationszahl 6 gehört, ist gleich 4, während die der räumlichen Coordinationszahl 4 entsprechende Coordinationszahl gleich 3 ist; während z. B. Kohlenstoff und Stickstoff die räumliche Coordinationszahl 4 haben, ist in ihren Derivaten das Bestreben hervortretend, ein Radical (MA_3) zu enthalten:

$\left(\begin{smallmatrix} & O & \\ & C & \\ O & & O \end{smallmatrix}\right)H_2$;	$\left(\begin{smallmatrix} & O & \\ & C & \\ O & & H \end{smallmatrix}\right)H$;	$\left(\begin{smallmatrix} & O & \\ & N & \\ O & & O \end{smallmatrix}\right)H$;	$\left(\begin{smallmatrix} & O & \\ & N & \\ O & & H \end{smallmatrix}\right)$
Kohlensäure.	Ameisensäure.	Salpetersäure.	Salpetrige Säure.

In dem folgenden Abschnitte entwickelt Verfasser die *allgemeine Theorie der Molekülverbindungen.* Als *Verbindungen erster Ordnung* werden solche betrachtet, für welche die Valenzzahlen der Elementaratome die Grundlage bilden, durch die ihre Zusammensetzung geregelt wird; sie werden entweder als *einfache* Verbindungstypen, wie NaCl, K_2O, K_2Te, C_2H_6 u. s. w., oder als *gemischte* Verbindungstypen, wie PCl_2Br_2, COS, NH_2Na, bezeichnet. Die Verbindungen erster Ordnung treten zu Molekülverbindungen zusammen; diese entstehen entweder durch *Anlagerung* oder durch *Einlagerung.* Die wichtigsten Anlagerungsverbindungen sind die Salze; unter diesen werden nicht nur die aus zwei Oxyden durch Vereinigung derselben entstehenden neuen Verbindungen verstanden, sondern auch jene Verbindungen, die durch Vereinigung zweier Fluoride, Chloride, Bromide u. s. w. entstehen und die als Fluoro-, Chlorosalze u. s. w. zu bezeichnen sind. An Zahl und auch an Wichtigkeit stehen diese Halogenosalze nicht nur nicht

den Sauerstoff- und Sulfosalzen nach, sondern übertreffen dieselben sehr oft. Wie die säurebildenden Oxyde und die basenbildenden Oxyde in einem gewissen Gegensatz stehen, der seinen Ausgleich in der Vereinigung zu Salzen findet, in derselben Weise bestehen zwischen Fluoriden, zwischen Chloriden u. s. w. gewisse Gegensätze, deren Ausgleich zur Bildung von Halogensalzen führt. Während aber bei den Sauerstoffsalzen die plane Coordinationszahl 4 des Centrumatoms meist die Hauptrolle spielt, finden wir, dafs bei den Halogenosalzen sehr oft auch die räumliche Coordinationszahl 6 in den Vordergrund tritt. Die Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen wird durch viele Beispiele erläutert; diese Analogie ist sehr weitgehend. Ebenso wie die Formel der Dichromsäure und der Pyroschwefelsäure auf eine Polymerie der Säureanhydride zurückgeführt werden kann, findet sich ganz Analoges bei den Halogenverbindungen, z. B. $[(HgCl_2)_2 ClR]$; $[(HgCl_2)_3 (ClR)_2]$; $[(HgCl_2)_5 ClR]$; besonders interessant ist in dieser Hinsicht das Molybdänchlorür, welches als dreifaches Molekül wirkt, und die Verbindung $(MoCl_2)_3(KCl)_2$ liefert. Auch ungleichartige Verbindungen erster Ordnung können an einander gelagert werden, z. B. Oxyde und Chloride, Jodide und Nitrite u. s. w.; auch dabei entstehen Verbindungen, die sich in ihrer Constitution entsprechen, während sie in ihren Eigenschaften von den reinen, vollkommen elektrolytisch dissociirenden Salzen bis zu den eindeutigen Molekülverbindungen (Hydrate, Metallammoniake u. s. w.) variiren. Beim Zusammengiefsen von ganz concentrirten wässerigen Lösungen von Chromsäure und Chlorammonium scheidet sich sofort ein gelb gefärbtes, blätterig krystallisirtes Salz ab, welche die Zusammensetzung $\left(Cr\begin{smallmatrix}O_3\\Cl\end{smallmatrix}\right)NH_4$ besitzt. In ähnlicher Weise wurde aus concentrirten Lösungen von 1 Mol. Chromsäure und 1 Mol. Ammoniumfluorid die Verbindung $\left(Cr\begin{smallmatrix}O_3\\Fl\end{smallmatrix}\right)NH_4$ als rothgelbes Pulver erhalten, welches nach Umkrystallisation aus Wasser orange gefärbte Krystalle lieferte. An dieses einfache Beispiel von Oxyhalogenosalzen reiht sich noch eine grofse Anzahl weniger einfacher an, z. B. $O_3Mo.2ClH$, d. h. $\left(Mo\begin{smallmatrix}O_3\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)H_2$. Andererseits kann sich auch ein Oxyd mit einem Halogenid verbinden; die einfachsten Beispiele sind hier die Hydratbildungen; analog der Bildung von Schwefelsäure aus Anhydrid und Wasser ist die Vereinigung von Kupferchlorid mit Wasser:

$$Cu\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Cu<\begin{matrix}OH_2\\OH_2\end{matrix}.$$

Daraus folgt, dafs diese Auffassung von $CuCl_2 . 2H_2O$ als eine Säure gerechtfertigt ist; eine elektrolytische Dissociation im Sinne

$$Cl_2\overset{-}{Cu}<^{OH_2 \ldots \overset{+}{H}}_{OH}$$

darf nicht aufser Acht gelassen werden. Für eine solche Auffassung spricht denn auch sehr viel, so z. B. die stark saure Reaction der wässerigen Lösung vieler Metallsalze. Für die erwähnte Anschauung ist der Grundgedanke von Wichtigkeit, dafs entsprechend den aus Oxyden durch Anlagerung von Wasser entstehenden Sauerstoffsäuren sich aus den Halogeniden durch Anlagerung von Wasser Halogenowasserstoffsäuren bilden, die, obwohl in den meisten Fällen viel schwächer als die ersteren, denselben speciell in der Constitution dennoch vollständig entsprechen. — Die basischen Salze sind dann einfache Salze dieser Säuren und die Verbindungen von Alkoholen, Aethern u. s. w. mit Halogeniden sind die den Aethersäuren und Säureäthern entsprechenden Verbindungstypen. — Ein principieller Unterschied zwischen Sauerstoffsalzen, Halogenosalzen und Molekülverbindungen kann nicht bestehen. Soweit auch die individuellen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen von einander abweichen mögen, ihre gemeinsame Bildungsart und analoge Constitution vereinigt sie dennoch alle in eine Classe. Die Molekülverbindungen, die durch *Einlagerung* entstehen, unterscheiden sich dadurch wesentlich von den durch Anlagerung entstandenen, dafs bei ihrer Bildung durch den Zusammentritt der einzelnen Moleküle zur complexen neuen Verbindung eine Veränderung gewisser Valenzbindungen bedingt wird. Als Beispiele dieser Classe von Molekülverbindungen werden die krystallwasserhaltigen Salze und Doppelsalze betrachtet, deren Constitution sowohl, als die einiger Metallammoniakverbindungen näher erörtert wird. Verfasser hegt die Ansicht, dafs, entgegen der allgemein angenommenen Vorstellung, die negativen Reste in den Ammoniumverbindungen nicht direct an Stickstoff gebunden sind. Durch die Fähigkeit, die indirecte Bindung der Säurereste in den Molekülen zu bedingen, schliefsen sich an das Wasser, das Ammoniak und die substituirten Amine noch andere Verbindungen an, so z. B. die Alkohole, Aether, Sulfide, Phosphine u. s. w.; den letzteren kommt diese Eigenschaft jedoch in viel beschränkterem Mafse zu. *Cr.*

Wolcott Gibbs. Untersuchungen über complexe anorganische Säuren[1]. — Die vorliegende umfangreiche Arbeit schliefst

[1] Amer. Chem. J. 17, 73—91.

sich an eine frühere[1]) des Verfassers an und beschäftigt sich mit der Darstellung von Platinowolframaten durch Kochen von Platinhydraten mit Alkaliwolframaten in Lösung. Man erhält das Platinhydrat $Pt(OH)_4$, wenn man Platinchlorid mit Natronlauge im Ueberschufs kocht und dann mit Essigsäure schwach ansäuert. Man wäscht mit Wasser den gelblichen schleimigen Niederschlag aus, wobei nach Entfernung der Salze das Waschwasser trübe abläuft. Die Löslichkeit dieses Hydrats in Alkaliwolframat ist bei Producten verschiedener Darstellung ganz verschieden, so dafs es bisweilen vollkommen, bisweilen gar nicht in Lösung geht. Es ist sehr schwierig, so gesättigte Verbindungen zu erhalten, noch besonders deshalb, weil bei Verwendung eines grofsen Ueberschusses an Platinhydrat man tief orangerothe Lösungen erhält, die beim Abdampfen verschmieren. Beim Kochen von Platinhydrat mit einer Lösung des 10:4-Natriumwolframats und Auskrystallisiren erhält man gelbe, stark glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung sehr nahe der Formel $10WO_3PtO_24Na_2O + 2\{10WO_34Na_2O\} + 72aq$ entspricht und wohl eine isomorphe Mischung von $10WO_3PtO_24Na_2O.26aq$ mit $10WO_3.4Na_2O.23aq$ vorstellt. Zur Darstellung solcher Platinowolframate kann man sich mit Vortheil auch noch der Methode bedienen, dafs man zu kochenden, mit Natronlauge versetzten Natriumwolframatlösungen allmählich neutrales Platinchlorid zufügt; das gebildete Platinhydrat wird sofort gelöst. Ist Platinchlorid deutlich im Ueberschufs, so säuert man schwach mit Essigsäure an. Aus diesen Lösungen fällt Alkohol mehr oder weniger gesättigte Platinowolframate in Form von Schmieren. Je nach den Bedingungen erhält man verschiedene Salze. Sehr wichtig ist die Reinheit des Platinchlorids, geringe Mengen von Iridium färben die Krystalle grünlich, woraus der Verfasser früher auf die Existenz isomerer Platinowolframate schlofs. *10:1:6-Natriumplatinowolframat*, $10WO_3.PtO_2.6Na_2O.28aq$, wurde in schlecht ausgebildeten orange gefärbten Krystallen beim Lösen von Platinhydrat in 12:5 Natriumwolframat erhalten. Schüttelt man die Lösung des Salzes mit einer Lösung von Bromkalium, so erhält man eine tief orangerothe, teigige Masse. *20:1:9-Natriumplatinowolframat*, $20WO_3$, PtO_2, $9Na_2O.58aq$, wurde in einem Falle erhalten, als reines Natriumwolframat in stark alkalischer Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure allmählich versetzt wurde. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure fallen topasgelbe Krystalle, die ohne Zer-

[1]) Ber. 10, 1384.

setzung umkrystallisirt werden können. Die Lösung dieses Salzes reagirt stark sauer. Da man mit Ammonchlorid farblose schuppige Krystalle vom Habitus des Natriumammoniumwolframats, $12WO_3Na_2O \cdot 4(NH_4)_2O$, erhält, liegt wahrscheinlich ein Doppelsalz der Formel $10WO_3 4Na_2O + WO_3 PtO_2 5Na_2O + 58aq$ vor. Silbernitrat und Thalliumnitrat fällen aus den Lösungen dieses Salzes weifse Nädelchen, Quecksilberoxydulnitrat einen amorphen gelben Niederschlag, aus dem durch Ansäuern und Abdampfen ein weifsgelbes Pulver, wahrscheinlich die Säure, erhalten wird. *30:2:15-Natriumplatinowolframat*, $30WO_3 2PtO_2 . 15Na_2O . 89aq$, wird unter gleichen Bedingungen wie das vorige Salz als leicht lösliche, schwach gelbe Nadeln erhalten, die sich gegen Reagentien ähnlich dem vorigen Salz verhalten und wohl auch ein Doppelsalz sein dürften. Kocht man Platinhydrat mit 10:4-Natriumwolframat einige Zeit im Platintiegel, so erhält man leicht lösliche, schwere, honiggelbe Krystalle des *30:1:12-Natriumplatinowolframats*, $30WO_3PtO_2 . 12Na_2O . 72aq$. Aus dem Verhalten gegen Ammonchlorid und Kaliumchlorid wird geschlossen, dafs hier das Doppelsalz, $10WO_3PtO_2 4Na_2O + 2\{10WO_3 . 4Na_2O\} + 72aq$, vorliegt. Die Platinwolframate weichen bemerkenswerth ab von den Silicowolframaten, bei denen nach Marignac stets 4 Mol. Basis vorhanden sind. — Kocht man frisch dargestelltes Natriumplatinat, $Na_2O . 3PtO_2$, mit einer Lösung von 14:6-Ammoniummolybdat, so erhält man das krystallirte ockergelbe *8:2:3-Ammoniumplatinomolybdat*, $8MoO_3 2PtO_2 3(NH_4)_2O + 12aq$, welches in kaltem Wasser ziemlich löslich ist und mit Quecksilber-, Thallium- und Croceokobaltnitraten gelbliche Niederschläge giebt. Aus der Mercuroverbindung und Metallchloriden werden weitere Salze erhalten. Die Mutterlauge der vorstehenden Platinoverbindung gab beim Einengen ein *4:2:2-Ammoniumplatinomolybdat*, $4MoO_3 2PtO_2 2(NH_4)_2O + 19aq$, in Form einer dunkel braunrothen Masse von glänzendem Bruch. Das letztere Salz wird von Wasser zersetzt und giebt dann eine nicht näher untersuchte mattgelbe, opake Substanz. Auch diese Molybdänplatinoverbindungen entsprechen nicht den Silicomolybdaten. Zu dem von Rammelsberg dargestellten Körper $4MoO_3 2MoO_2(NH_4)_2O 9aq$ liegt aller Wahrscheinlichkeit nach ein Analogon in der Verbindung $4WO_3 2SnO_2 Na_2O 7aq$ vor, die als eine feste, farblose, glasige Masse erhalten wurde. — Fügt man zu der siedenden Lösung von Kaliummolybdat in Kalilauge so lange Platinochlorwasserstoffsäure, bis dies in geringem Ueberschufs vorhanden ist, so erhält man nach dem Ansäuern gelbe Krystalle des *60:1:10-Kaliumplatino-*

molybdats, $60MoO_3PtO_2 10K_2O 40aq$. Es scheinen auch Phosphorwolframate mit Platinhydrat zu reagiren. — Die früher beschriebenen Verbindungen konnten dagegen nicht wieder erhalten werden, auch ist die Möglichkeit vorhanden, dafs die vorstehend beschriebenen Verbindungen ein einfacheres Atomverhältnifs aufweisen. Verfasser hat sich aber möglichst an die durch die Analyse gegebenen Werthe gehalten. — Versetzt man eine Lösung eines Metallsalzes mit überschüssigem Natriumpyrophosphat, so erhält man zunächst einen Niederschlag, der sich aber meist wieder löst. In den so erhaltenen Verbindungen ist dann das Schwermetall maskirt, so dafs man diese Verbindungen auffassen kann als Derivate eigenthümlicher Complexe $(P_2O_7R^{II})''$ oder $(P_2O_7R^{III})'$. Auch diese Verbindungen können in noch complexere Säuren übergeführt werden; so wurde aus dem Manganodinatriumpyrophosphat, $P_2O_7Mn_2Na_2$, beim Behandeln mit einer starken Lösung des 14:6 sauren Ammoniummolybdats in der Wärme und nach dem Verdunsten ein Salz erhalten, welches nach der Analyse der Formel $20MoO_3 2P_2O_5 . 10MnO . 5(NH_4)_2O + 15aq$ entsprach und dessen rationelle Formel wohl $20MoO_3 2P_2O_7 Mn2(NH_4)_2O . 8MnO . 3(NH_4)_2O . 15aq$ ist. Für die Annahme eines theilweise maskirten Mangans spricht die Erfahrung, dafs nur ein Theil beim Behandeln mit Quecksilbernitrat aus dem Molekül verdrängt wird. Ein Salz der Formel $20MoO_3 2P_2O_5 7MnO . 9Na_2O . 57aq$ wurde erhalten, als eine Lösung von Natriumpyrophosphomolybdat, das man durch Lösen von Molybdäntetroxyd in Natriumpyrophosphat darstellt, mit Manganchlorid versetzt wurde. Die sich ausscheidenden gelben Krystalle sind in kaltem Wasser nahezu unlöslich und zersetzen sich mit siedendem Wasser unter Bildung eines flockigen Niederschlages und einer goldgelben Lösung. Läfst man diesen Niederschlag in der Kälte mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung, so wird das Ausgangsproduct zurückgebildet. 14:1:3:6-*Manganonatriumpyrophosphowolframat*, $14WO_3P_2O_5 3MnO 6Na_2O + 36aq$, entsteht beim Erwärmen wässeriger Lösungen von 12:5-Natriumwolframat und Manganpyrophosphat in bräunlich-orange gefärbten Krystallen. Beim Behandeln dieses Salzes mit Chlorammon wurde ein Salz der Formel $28WO_3 2P_2O_5 6MnO . 5(NH_4)_2O . Na_2O . 48aq$ in orange gefärbten Prismen erhalten. Wahrscheinlich liegt auch hier ein Doppelsalz vor. *Mr.*

Wolcott Gibbs. Untersuchungen über complexe anorganische Säuren[1]). — Kocht man eine möglichst neutrale Lösung von Goldnatriumchlorid mit Natriumpyrophosphat, so erhält man das

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 167—185.

Auronatriumsalz von Persoz, $P_2O_7Au'''Na$, welches von Ammonium **zunächst** weifs gefällt wird. Der Niederschlag wird bald gelb **und** krystallinisch und besitzt dann die Zusammensetzung eines ***Auraminnatriumpyrophosphates***, $14\,Au_2O_3\,6\,P_2O_5\,14\,NH_3\,3\,Na_2O\,.\,24\,aq$. Während das Salz bei niedrigen Temperaturen beständig **ist**, explodirt es heftig etwas über 170°. Mit Baryumchlorid, mit **Quecksilberoxydnitrat** werden krystallisirte gelbe Niederschläge **erhalten**, mit Mercuronitrat erhält man neben charakteristischen **weifsen** Prismen etwas reducirtes Quecksilber. Während im **Filtrat** vom Baryumsalze Ammoniak nachzuweisen war, war das **Filtrat** vom gelben Silbersalz, das mit Silbernitrat erhalten war, **frei** davon. Die nur theilweise ausgeführte Analyse des Baryum- **und** Silbersalzes gab die Atomverhältnisse $9\,Au_2O_3 : 6\,P_2O_5 : 4\,BaO$ **und** $16\,Au_2O_3 : 10\,P_2O_5 : 5\,Ag_2O$. Die für das Auraminsalz gegebene **Formel** mufs man als eine rein empirische betrachten, eine Er**klärung** für den explosiven Charakter giebt sie nicht. Vermischt **man** eine Lösung von Goldchloridchlornatrium mit Natriumpyrophosphomolybdat, so erhält man orange gefärbte Krystalle, die wahrscheinlich ein Natriumauropyrophosphomolybdat sind. Kocht man Auropyrophosphat, P_2O_7AuNa, mit 14:6-Ammoniummolybdat, so erhält man Krystalle der Zusammensetzung $11\,MoO_3\,5\,Au_2O_3\,2\,P_2O_5\,15\,NH_3\,Na_2O + 10\,aq$. Das Salz liefs sich nicht umkrystallisiren und verpufft beim Erwärmen. Mit Ammoniak erhält man einen orange gefärbten Körper, wahrscheinlich die Auraminverbindung von der Formel $22\,MoO_3\,4\,P_2O_7\,Au'''Na\,.\,6\,Au_2O_3\,.\,15(NH_4)_2O + 5\,aq$. Erhitzt man diese Verbindung mit einer Lösung von 14:6-Ammoniummolybdat, so erhält man die Verbindung $12\,Au_2O_3\,3\,MoO_3\,7\,P_2O_5\,24\,NH_3 + 21\,aq$, die ohne besondere Heftigkeit beim Erwärmen explodirt. — Erhitzt man saures Ammoniummolybdat mit Salzsäure und Jodkalium und fällt dann mit Ammoniak, so fällt $Mo(OH)_4$ aus, das sich in 12:5-Natriumwolframatlösung zu einer orangerothen Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung erhält man mit Chloriden oder Bromiden der Alkalien oder Erdalkalien Niederschläge, die sich in heifsem Wasser lösen und aus dieser Lösung sich in schwach braunen Krystallen ausscheiden. Das in diesen Salzen vorhandene Molybdändioxyd absorbirt an der Luft lebhaft Sauerstoff und kann glatt mit Permanganat titrirt werden. Die wahrscheinlichen Formeln des Kalium-, Calcium- und Baryumsalzes sind $12\,WO_3MoO_2\,5\,K_2O\,.\,16\,aq$, $12\,WO_3MoO_2\,5\,CaO\,.\,32\,aq$ und $12\,WO_3MoO_2\,.\,6\,BaO\,.\,30\,aq$. — Molybdänhydrat reducirt schnell 14.6-Ammoniummolybdat unter Erzeugung einer blauen Lösung, die wahrscheinlich Mo_2O_5

enthält. Man kann diese Reduction unter starker Abkühlung so leiten, dafs die Lösung erst gelb, dann grün und schliefslich blau wird. Ebenso reducirt Molybdänhydrat Molybdän- und Wolframtrioxyd in Phosphomolybdaten und -wolframaten. — Löst man Uranoxyd in verdünnter Schwefelsäure und behandelt die Lösung mit metallischem Zink, so erhält man Uranylsulfat, aus dessen Lösung sich nach einiger Zeit ein graugrünes, unlösliches, basisches Sulfat ausscheidet. Aus diesem Körper und 12.5-Natriumwolframat wurde ein krystallisirtes, unlösliches, olivengrünes Salz der Formel $8\,WO_3\,6\,UO_2\,.\,12\,Na_2O\,.\,25\,aq$ erhalten. Ein entsprechend dargestelltes Kaliumsalz hat die Zusammensetzung $8\,WO_3\,6\,UO_2\,.\,9\,K_2O\,.\,34\,aq$. — *Silicomolybdate* wurden ferner erhalten durch Vermischen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Molybdaten. Die gelben Lösungen geben beim Eindampfen glänzende, gelbe Krystalle. Das Ammoniumsalz besafs die Zusammensetzung $12\,MoO_3\,SiO_2\,2(NH_4)_2O\,.\,5\,aq$. Auf einem analogen Wege kann man auch zu Titan- und Zirkonverbindungen gelangen. — Aus 24:1-Phosphomolybdat und Kaliumselenit erhält man grofse, körnige, farblose Krystalle, die der Formel $6\,(2\,MoO_3\,.\,SeO_2) + 5\,MoO_4K_2$ entsprechen. Unter veränderten Bedingungen scheinen andere Selenosomolybdate zu entstehen. — Ebenso werden mit Ammoniumwolframat und Phosphowolframat krystalline Niederschläge mit seleniger Säure erhalten, in denen Selenosowolframate vorliegen dürften. Ferner existiren Tellurosomolybdate und -wolframate, sowie Cericomolybdate. — Verfasser glaubte früher eine neue Classe von Metawolframaten in den Händen zu haben und hatte als Repräsentanten derselben ein Wolframat der Formel $16\,WO_3\,.\,3\,Na_2O\,.\,4(NH_4)_2O\,.\,18\,aq$ beschrieben [1]). Neuere Analysen stimmen aber besser zu der Formel $24\,WO_3\,.\,5\,Na_2O\,.\,6(NH_4)_2O\,.\,27\,aq$. — Mischt man Lösungen von normalem Natriumwolframat mit secundärem Natriumphosphat und zwar 12 Mol. des ersten Salzes auf 1 Mol. des zweiten, so erhält man feine, farblose Nadeln, die an der Luft verwittern und der Formel $20\,WO_3\,.\,P_2O_5\,.\,Na_2O\,.\,2\,H_2O\,.\,19\,aq$ entsprechen. Aufserdem wird noch auf eine ganze Reihe anderer complexer Säuren hingewiesen, über die Verfasser später ausführlicher berichten will. *Mr.*

Alkalien. Allgemeines.

Johannes Pfleger. Darstellung der Alkalimetalle aus Alkalien durch Destillation [2]). — Die Darstellung der Alkalimetalle

[1]) Proc. Amer. Acad. 15, 15; 16, 76. — [2]) D. R.-P. Nr. 81438.

nach dem bekannten Destillationsverfahren geschieht in Oefen, welche aus reiner, in Ziegeln geformter und gebrannter Magnesia hergestellt sind. Während die bisher verwendeten Ofenmaterialien bei der hohen Destillationstemperatur den Alkalimetalldämpfen nur kurze Zeit zu widerstehen vermögen, wird die Magnesia durch die Destillation nicht angegriffen. *Op.*

James Douglas Darling und Harry Clarence Forrest. Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure und Alkalimetall durch Elektrolyse [1]. — Geschmolzenes Alkalinitrat wird in einem geschlossenen, aus einem durch den Elektrolyten nicht angreifbaren Metall, wie z. B. Aluminium, bestehenden Gefäfse der Elektrolyse unterworfen. Das Gefäfs selbst bildet die Kathode, während die aus Gufseisen hergestellten Anoden von Glocken aus Aluminium zwecks gesonderter Abführung der gewonnenen, aus NO_2 und O bestehenden Gase umgeben sind. Das sich am Boden und den Gefäfswänden abscheidende Alkalimetall wird zeitweise durch eine verschliefsbare Bodenöffnung abgelassen, die entwickelten Gase jedoch in mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flaschen geleitet, wobei Salpetersäure entsteht und Sauerstoff entweicht. *Op.*

Léon Paul Hulin. Verfahren zur Herstellung von Legirungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit Schwermetallen [2]. — Das Halogensalz der Alkali- oder Erdalkalimetalle wird in schmelzflüssigem Zustande unter Anwendung mehrerer Anoden, von denen die eine aus Kohle, die anderen aus dem Schwermetalle oder aus einem Oxyd desselben und Kohle bestehen, elektrolysirt. *Op.*

Claude Theodore Vautin. Kessel zur Herstellung der Legirung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles mit Blei oder Zinn auf dem Wege der feuerflüssigen Elektrolyse [3]. — Der heizbare Kessel, in dessen unterem Theil sich ein Bad von Blei oder Zinn als Kathode befindet, besitzt in seinem Boden ein Rohr, welches zum Ablassen der Legirung des durch Elektrolyse erzeugten Leichtmetalles mit Blei dient. Dasselbe ist von einem Schlangenrohr umgeben, welches, so lange es von einer Kühlflüssigkeit durchströmt wird, das Ablafsrohr durch Erstarren des darin befindlichen Metalles abschliefst, dasselbe aber bei Absperrung der Kühlflüssigkeit wieder frei giebt. Um beim Ablassen der erzeugten Legirung in eine Form eine Oxydation der Legirung zu verhindern, wird durch eine Düse ein neutrales oder reducirendes Gas zwischen der Oeffnung des Ablafsrohres und der Form hindurchgeleitet. *Op.*

---

[1] D. R.-P. Nr. 83097. — [2] D. R.-P. Nr. 79435. — [3] D. R.-P. Nr. 81710.

A. E. Hetherington, F. Hurter und E. K. Muspratt. Verbesserungen und Apparate zur Darstellung von Legirungen von Natrium und Kalium mit Blei[1]). — Geschmolzenes Aetznatron oder Aetzkali wird unter Anwendung von geschmolzenem Blei als Kathode und Eisen als Anode elektrolysirt. Das gufseiserne Gefäfs für die Elektrolyse besteht aus zwei Theilen, die durch Asbest und Kalk von einander isolirt sind. Die Anode kann in einem Bade höher oder tiefer gestellt werden. Im unteren Gefäfs befindet sich eine Ueberlauföffnung für die geschmolzene Bleilegirung, so dafs diese nicht den oberen isolirten Theil erreichen kann. Die Töpfe werden in Mauerwerk gesetzt und durch Gasbrenner auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Der Strom kann stärker als 500 Amp. für den Quadratfufs Anodenoberfläche sein. Das Alkalihydrat soll nur soweit erwärmt werden, dafs die Bleilegirung und das Hydrat flüssig bleiben. Wenn das Blei etwa 10 Proc. Alkalimetall aufgenommen hat, ist sein Volumen verdoppelt und nach Aufnahme von 30 Proc. verdreifacht. Es ist zweckmäfsig, die Legirung nicht mehr als bis auf 10 bis 15 Proc. an Alkalimetall anzureichern, da nach Ueberschreitung dieser Grenze ein beträchtlicher Theil des Stromes vergeudet wird, und leicht Explosionen entstehen. Auch entzündet sich die an Alkalimetall reiche Legirung leicht an der Luft und es ist nöthig, dafs dieselbe in einem geschlossenen Gefäfs gesammelt wird. Sollen Legirungen von 20 bis 30 Proc. gewonnen werden, so ist es rathsam, den Apparat nicht zu bedecken, damit derselbe durch Explosionen nicht zertrümmert wird. *Op.*

Léon Paul Hulin. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkali aus Legirungen von Alkalimetall und Schwermetall durch Einwirkung von Wasserdampf[2]). — Behufs einer gefahrlosen Darstellung von Alkali aus Legirungen von Alkalimetall mit Schwermetall vermittelst Wasserdampfes wird eine directe Berührung des letzteren mit der Legirung dadurch verhindert, dafs auf der innerhalb eines mit Wasserstoffgas gefüllten und heizbaren Behälters befindlichen geschmolzenen Legirung zunächst durch Oxydation des Alkalimetalls durch Dampf eine Alkalioxyhydratschicht gebildet wird und darauf die weitere Oxydation des Alkalimetalles lediglich auf Kosten des Sauerstoffs des darüber befindlichen mehr oder wenig wasserfreien Aetzalkalis erfolgt, während dieses gleichzeitig den sich aus einer darüber

[1]) Engl. Pat. Nr. 5831; Chem. Soc. Ind. J. 14, 280. — [2]) D. R.-P. Nr. 80398.

befindlichen Wasserschale ausbreitenden und durch den entwickelten Wasserstoff verdünnten Wasserdampf absorbirt. Durch Einbringen einer bestimmten Wassermenge in diese Schale, deren Temperatur durch Einlassen eines Kühl- oder Heizmittels in den doppelten Boden der Schale geregelt werden kann, und durch stetige Zuführung des mit dem Wasserstoff durch ein Rohr entweichenden und durch ein Kühlsystem condensirten Wasserdampfes in die Wasserschale hat man es in der Hand, Alkali von gewünschter Stärke zu erhalten. Manometer, Sicherheitsventil und Thermometer dienen der Druck- bezw. Temperaturregelung im grofsen Behälter. *Op.*

C. Häufsermann. Betriebskosten einer elektrolytischen Anlage für Alkali und Chlor [1]). — Die Aufstellung ist nicht unmittelbar der Praxis entnommen, sondern beruht mehr auf den willkürlichen Annahmen, dafs täglich 5000 kg Natronhydrat in ca. 96 proc. Waare neben der entsprechenden Menge Chlorkalk durch Elektrolyse wässeriger Salzlösung hergestellt werden sollen bei einem continuirlichen Betriebe, das Jahr zu 350 Arbeitstagen gerechnet. Die Verwerthung des auftretenden Wasserstoffs, sowie die Verwendung von Chlorkalium anstatt Chlornatrium, was ein Mehr von 56:40 ergäbe, ist nicht berücksichtigt; dagegen wird ferner angenommen, dafs das Etablissement, für dessen Grund und Boden ein bestimmter Preis nicht in Ansatz gebracht werden kann, sowohl für den Bezug von Rohmaterialien, als auch für den Versandt günstig liegt, und dafs ferner die elektromotorische Kraft mittelst Dampfmaschinen erzeugt wird. 1. Energiebedarf: Bei 80 Proc. Nutzeffect werden ca. 832 elektrische Pferdestärken gleich 915 effective Pferdestärken für den 24 stündigen Betrieb verbraucht, dazu kommen 85 Pferdestärken zum Betrieb der übrigen maschinellen Einrichtung. Dazu würden 19200 kg Kohlen erforderlich sein zum Preise von 230,40 Mark; dazu kommen noch die Löhne für das Maschinenpersonal, die Ausgaben für Reparaturen, Schmiermaterial u. s. w., was dieselbe Summe ausmacht, im Ganzen also 460,80 Mark. 2. Salzbedarf: Es werden 8000 kg Steinsalz verbraucht zu 120 Mark. 3. Bedarf an Kohlen zum Eindampfen der Laugen und zum Schmelzen der kaustischen Soda: Die Laugen enthalten ca. 80 g $NaOH$ im Liter, es wären also 63 cbm aufzuarbeiten, welche 7500 kg Kohlen erforderten zu 90 Mark. 4. Bedarf an gebranntem Kalk zur Herstellung von Chlorkalk: Es werden, da 60 kg Kalk 100 kg Chlorkalk liefern,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 21—24.

7500 kg Kalk verbraucht zu 112,50 Mark. 5. Emballage: Der Preis zum Verpacken von 1000 kg kaustischer Soda beträgt 12 Mark, für 5000 kg also 60 Mark, von 1000 kg Chlorkalk 17 Mark, für 12500 kg also 212,50 Mark. 6. Arbeitslöhne: Löhne für die Herstellung der kaustischen Soda 45 Mark, für die Herstellung des Chlorkalks 62,50 Mark, zu Nebenarbeiten 75 Mark. 7. Reparatur: Für Reparaturkosten werden 175 Mark angenommen. 8. Amortisation: Die Immobilien der Anlage bestehen aus Verwaltungsgebäude, Maschinenhaus, Löseraum, Gebäude für die elektrolytischen Bäder, Schmelzhalle, Chlorkalkhaus, Magazinen, Werkstätten u. s. w. Angenommen, dafs die Anlage 12000 qm bedeckt, so beträgt die Bausumme ca. 400000 Mark, deren 5 proc. Amortisation 20000 Mark betrüge. Für die Anlage als solche werden 600000 Mark als reichlicher Preis angenommen, deren 10 proc. Amortisation 60000 Mark ausmachte, das ergiebt im Ganzen für den Tag 228,58 Mark.

1. Energiebedarf	460,80	Mark
2. Salzbedarf	120,—	„
3. Kohlenbedarf	90,—	„
4. Kalkbedarf	112,50	„
5. Emballage	212,50	„
6. Arbeitslöhne	182,50	„
7. Reparatur	175,—	„
8. Amortisation	228,58	„
Summa	1581,88	Mark.

Zu diesen Gestehungskosten kämen noch Generalunkosten, wie Gehälter, Bureaukosten, Provisionen, Versicherung u. s. w., welche mit 25 Proc. der Gestehungskosten zu berechnen wären. Der Verfasser verweist auf Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, aus welchem er mehrere Zahlen zur Berechnung der Arbeitslöhne entnommen habe. *Tl.*

Adolf Sinding-Larsen. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode [1]). — Während der Elektrolyse läfst man durch das als Kathode dienende Quecksilber einen oberflächlich amalgamirten Metallkörper hindurchgehen, der sich mit dem gröfsten Theil seiner Oberfläche stets in Berührung mit der das gebildete Amalgam zersetzenden Flüssigkeit (Reactionsflüssigkeit, z. B. Wasser) befindet, so dafs das während des Durchganges durch das Quecksilber an den amalgamirten Metallkörper sich anhängende Amalgam darauf in dünner Schicht der Reactionsflüssigkeit dargeboten wird. *Op.*

[1]) D. R.-P. Nr. 78906.

Carl Kellner. Apparat zur Elektrolyse mittelst ruhender Quecksilberkathode [1]). — Die Ueberführung des durch die Elektrolyse unter Benutzung einer ruhenden Quecksilberkathode gebildeten Amalgams aus dem Zersetzungsraum in den Bildungsraum, in welch' letzterem die Zerlegung des Amalgams und die Bindung des Kations, z. B. an Wasser oder eine Säure, erfolgt, bezw. die Rückbeförderung des Quecksilbers aus dem Bildungs- in den Zersetzungsraum wird durch die Verschiebung einer die beiden genannten Räume von einander trennenden, im Quecksilber hin- und hergleitenden Scheidewand gebildet. Der Apparat besteht z. B. aus einem Behälter zur Aufnahme des Elektrolyten mit einer Anode und aus einem in diesen Behälter eingehängten und zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit (z. B. Wasser oder Säure) bestimmten Trog mit Oeffnungen im Boden, die von überhöhten Rändern umgeben sind, um ein Ausfliefsen der den Boden bedeckenden und als Kathode dienenden Quecksilberschicht durch diese Oeffnungen zu verhindern, und welche durch in das Quecksilber tauchende Glocken aus nicht leitendem Material überdeckt sind. Während durch jede Verschiebung der Glocken auf der einen Seite der Oeffnungen das in dem Zersetzungsraum gebildete Amalgam in den Bildungsraum tritt, gelangt gleichzeitig auf der anderen Seite der Oeffnungen das regenerirte Quecksilber zurück in den Zersetzungsraum behufs neuerlicher Bildung von Amalgam, so dafs der elektrolytische Procefs ununterbrochen vor sich geht. *Op.*

Cassel. Elektrolyse des Chlornatriums [2]). — Technische Schwierigkeiten bei der Elektrolyse des Chlornatriums zwecks guter Ausbeute an Natronlauge bieten sich hauptsächlich durch die Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte. Die Aluminiumfabrik zu Oldbury in Birmingham sucht diese Schwierigkeiten durch folgende Anlage zu beseitigen. Das Bad ist in drei Zellen getheilt, die nach unten zu durch schmale, am Boden entlang laufende Oeffnungen in den Zwischenwänden mit einander in Verbindung stehen. Den Boden bedeckt Quecksilber, welches so zwischen den Zellen einen vollkommen hydraulischen Abschlufs bildet. Der Strom geht durch die horizontal liegenden Kohlenanoden in die äufseren Zellen, durch die Kochsalzlösung zum Quecksilber, durch dies in die inneren Zellen, in denen sich Alkalilauge befindet; durch diese geht der Strom weiter zu der gleichfalls horizontal liegenden Eisenanode. Durch oscillirende

[1]) D. R.-P. Nr. 80212. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 54, 133—134.

Bewegung des Bades bringt man das sich bildende Amalgam in die Kathodenzelle. Die Anlage hat sich gut bewährt und gestattet eine fast 90proc. Ausnutzung. *Tl.*

J. C. Richardson. Verbesserungen in der elektrochemischen Zersetzung von Salzlösungen [1]. — Bei den Verfahren, bei welchen eine bewegliche Quecksilberkathode das durch Elektrolyse abgeschiedene Alkalimetall aus dem Bade entfernt, wird die Quecksilberlegirung nach dem Vorschlage des Verfassers in einem besonderen Gefäſs in Berührung mit Aetzalkalilösung leitend mit einer Kupferoxyd enthaltenden Kathode verbunden. Hierdurch wird die zur Zersetzung des Salzes nöthige elektromotorische Kraft vermindert, weil sich kein Wasserstoff an der Kathode ausscheidet, sondern Kupfer aus Kupferoxyd reducirt wird. Auch erfolgt die Auflösung des Metalls aus dem Quecksilber leichter. *Op.*

Carl Kellner. Verfahren zur gleichzeitigen elektrolytischen Gewinnung von Chlor, Natriumhydroxyd und Ammoniak [2]. — Das durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen unter Benutzung von Quecksilber als Kathode erhaltene Natriumamalgam läſst man in dünner Schicht über einen schrägen gewellten Boden unter einer zweckmäſsig erhitzten Natriumnitratlösung herabflieſsen, so daſs durch die reducirende Einwirkung des bei der Zersetzung des Amalgams auftretenden Wasserstoffs auf das Nitrat neben dem Quecksilber, das in dem elektrolytischen Zersetzungsapparat wieder verwendet werden kann, Natriumhydroxyd und Ammoniak als Endproduct erhalten werden. Behufs Gewinnung elektrischer Kraft kann in geringer Entfernung von und parallel zu dem gewellten Boden ein Metallgitter aufgehängt werden, welches als Elektrode eines Elementes dient, dessen andere Elektrode von der einzelnen Amalgamschicht gebildet wird. *Op.*

Carl Kellner. Seifendiaphragma für elektrolytische Zwecke [3]. — Die für die Apparate zur elektrolytischen Spaltung von Alkalisalzen bestimmten Diaphragmen bestehen aus in Platten gegossener Seife, eventuell in Verbindung mit einem unterstützenden Gerüst aus von den auftretenden Zersetzungsproducten nicht angreifbarem Material, wie Glaswolle oder Asbest. Zweckmäſsig wird für die Zersetzung von Kochsalz Natronseife und für diejenige von Chlorkalium Kaliseife verwendet. *Op.*

James Hargreaves. Alkalifabrikation nach dem elektrolytischen Hargreaves-Bird-System [4]. — In der Technik hat

---

[1] Engl. Pat. Nr. 22613; Chem. Soc. Ind. J. **14**, 280. — [2] D. R.-P. Nr. 80300. — [3] D. R.-P. Nr. 79258. — [4] Chem. Soc. Ind. J. **14**, 1011—1017

sich die Anwendung der Elektrolyse zur Zerlegung von Kochsalzlösungen erst spät eingeführt, da man es für unmöglich hielt, die erhaltenen Reactionsproducte getrennt aufzufangen und die kostspielige Bildung unnützer Nebenproducte zu verhindern, welche immer auftreten, wenn nicht Quecksilberkathoden verwendet werden. Die Anwendung von Quecksilber ist sowohl theuer, als gesundheitsschädlich, und aus dem Grunde verwendet der Verfasser die von ihm in Gemeinschaft mit Th. Bird erfundene Anordnung, nämlich die Kathoden nicht in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen, sondern sie zur Aufsenseite zweier Diaphragmen zu machen, welche das die Salzlösung und die Kohlenanode enthaltende Gefäfs abschliefsen. Durch einen continuirlichen Strom von Wasserdampf, der, wenn man Soda erzeugen will, mit Kohlensäure gesättigt wird, wird das an der Kathode erzeugte Natriumhydroxyd fortgelöst, und aus der abfliefsenden Lauge NaOH resp. Na_2CO_3 durch Eindampfen gewonnen. Das an der Anode gebildete Chlor und die geschwächte Salzlösung fliefsen zusammen ebenfalls continuirlich ab; das Chlor wird in Kammern, die Aetzkalk enthalten, geleitet und bildet Chlorkalk, während die Salzlösung zu weiterer Verwendung wieder auf die anfängliche Concentration gebracht wird. Laboratoriumsversuche ergaben ein Natriumhydroxyd, welches nur noch 0,03 Proc. NaCl enthielt. In gröfserem Mafsstabe angestellte Versuche gestatteten eine Ausbeute von 80,3 Proc. an Strom und lieferten ein Natriumcarbonat mit nur 7,7 Mol.-Proc. Die nur geringen Verunreinigungen des Endproductes durch NaCl lassen den Verfasser die Lehre von der Wanderung der Ionen bezweifeln und ihn annehmen, dafs nur das Kation sich von der Anode, nicht aber das Anion sich von der Kathode fortbewegt, Behauptungen, welchen in der darauf folgenden Discussion von Hurter widersprochen wird. Ebenso erklären Roscoe, Howard und Andere die Einwände gegen den Castner-Procefs, der seit einem Jahre technisch ausgebeutet wird und den der Verfasser wegen des angewandten Quecksilbers für gesundheitsschädlich hält, für hinfällig.' *Tl.*

William Garroway. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkali und Salpetersäure aus Alkalinitrat [1]). — Ein Gemisch von Alkalinitrat und einer gebrannten alkalischen Erde (Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia) wird bei Rothgluth mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Das unter Entwickelung von Salpetersäure sich bildende Gemisch aus Alkali- und Erdalkalihydroxyd wird aus-

[1]) D. R.-P. Nr. 79699.

gelaugt und der Rückstand durch Erhitzen auf Rothgluth wieder für eine folgende Operation brauchbar gemacht. *Op.*

E. de Haën. Verfahren zur Darstellung von Alkalisuperoxyd bezw. Erdalkalisuperoxyd [1]). — Ein Gemenge von Alkalinitrat und Calcium- oder Magnesiumoxyd wird bis zur Rothgluth erhitzt, wodurch eine poröse, Alkalioxyd enthaltende Masse entsteht. Letzteres vermag bei 300 bis 500° C. aus durchgeleiteter Luft Sauerstoff aufzunehmen und sich hierdurch zu Superoxyd zu oxydiren. Die Superoxyde der Erdalkalien erhält man aus denen der Alkalien durch Umsetzung in wässeriger Lösung. *Op.*

Hermann Neuendorf. Verfahren zum Kausticiren von Alkalicarbonaten [2]). — Bei dem üblichen Kausticiren der Alkalicarbonate mufs ein Ueberschufs an Kalk angewendet werden und ist der erhältliche Kalkschlamm wegen seines Gehaltes an unverbrauchtem Kalk schwer auszulaugen, so dafs erhebliche Mengen Alkali in dem Schlamm zurückbleiben. Beide Uebelstände sollen gemäfs vorliegender Erfindung dadurch beseitigt werden, dafs die Carbonatlauge zunächst nur theilweise durch das bei einer früheren Operation erhaltene Gemenge von Calciumcarbonat und Kalk kausticirt wird, wobei letzterer vollständig verbraucht wird und so der Niederschlag fast nur aus Calciumcarbonat besteht, und dann nach Entfernung des Schlammes mit einem Ueberschufs an frischem Kalk kausticirt wird; der kalkhaltige Schlamm der letzten Operation dient wieder zur Vorbehandlung einer frischen Lauge. *Op.*

V. Engelhardt. Neuerungen in der Erzeugung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen [3]). — Die Elektrolyse von Kochsalzlösungen kann von drei verschiedenen Gesichtspunkten aus durchgeführt werden, 1. zur Gewinnung von Natronlauge und Chlorgas, 2. zur Gewinnung von Chlorat, 3. zur Gewinnung von Bleichflüssigkeit. Zur letzteren zersetzt man Kochsalzlösung ohne Anwendung eines Diaphragmas, $NaCl$ wird in Natrium und Chlor gespalten, Natrium bildet mit Wasser Natriumhydroxyd, wobei Wasserstoff frei wird, und Natriumhydroxyd reagirt mit Chlor unter Bildung von Natriumhypochlorit. Nebenbei aber treten als schädliche Nebenreactionen Oxydation (Chloratbildung) und Reduction (Rückbildung von Kochsalz) auf. Diese wurden durch Hintereinanderschaltung der Elektroden im

---

[1]) D. R.-P. Nr. 82 982. — [2]) D. R.-P. Nr. 81 923. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 202—207.

Elektrolyser, statt der früheren Parallelschaltung, und durch Anwendung der Kellner'schen Spitzenelektrode, welche bei geringem Platingewicht grofse Stromdichte zuläfst, auf ein Minimum beschränkt. Die Circulationsgeschwindigkeit soll so geregelt sein, dafs bei jedem Durchgang die Zunahme an activem Chlor 0,05 Proc. beträgt und die Lösungen sollen nicht über einen Gehalt von 1 Proc. activem Chlor gebracht werden. Eine so aus 10 proc. Kochsalzlösung bei 20° hergestellte Bleichflüssigkeit enthält 2,09 Proc. $NaClO$, 0,60 Proc. $NaClO_3$ und 7,90 Proc. unzersetztes $NaCl$. Der Vortheil dieser Bleichflüssigkeit gegenüber der früher verwendeten Chlorkalklösung von gleichem Gehalt an activem Chlor besteht zunächst in der gröfseren Bleichkraft und gröfseren Haltbarkeit der ersteren, ferner darin, dafs sie sich leichter aus den Stoffen auswäscht und hauptsächlich, dafs sie die zu bleichende Faser nicht angreift, während bei Anwendung von Chlorkalklösung bedeutender Festigkeitsverlust eintritt. *Tl.*

Felix Oettel. Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen. II[1]). — Vgl. JB. f. 1894, S. 549. *Tl.*

Henry E. Roscoe und Joseph Lunt. Der Hermite-Procefs zur Behandlung von Abwässern[2]). — Im Auftrage des „British Institute of Preventive Medicine" haben die Verfasser den Hermite-Procefs einer Prüfung unterzogen. Derselbe beruht auf der Herstellung eines desinficirenden Spülwassers für Wasserclosets und städtische Abflufsanlagen durch Elektrolyse von natürlichem oder künstlichem Seewasser. Eine Dynamomaschine von 250 Amp. und 6 Volt liefert in $2\frac{1}{2}$ Stunden 1000 Liter elektrolysirtes Seewasser, welches im Liter 0,5 g disponibles Chlor enthält und bei fünfstündiger Dauer solches mit 0,75 g Chlor. Wasser mit 0,5 g Chlorgehalt ist sehr unbeständig und verliert 90 Proc. dieses Gehaltes schon in 24 Stunden, solches von 0,75 g Chlorgehalt in gleicher Zeit nur 34 Proc. und solches von 1 g Chlorgehalt weniger als 10 Proc. Zum Desodoriren genügt Wasser mit 0,25 g Chlor im Liter, aber auch nur dazu. Zum Desinficiren von Spülwasser mufs Wasser von wenigstens 0,8 g Chlorgehalt verwendet werden; jedoch werden auch hierdurch Sporen von Bacillus subtilis und Bacillus mesenterius nicht getödtet. Ebenso dringt die desinficirende Wirkung nicht in das Innere von harten

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 474—480. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 224—233.

Stühlen, diese werden nicht einmal in zerkleinertem Zustande durch frisch elektrolysirtes Wasser völlig steril. *Tl.*

Henry Blumenberg. Elektrolytische Herstellung von Alkali- und Erdalkalihalogenaten [1]). — Das entsprechende Halogensalz (z. B. Chlorkalium) wird in einer Zelle mit getrennten Elektrodenräumen elektrolysirt und das an der positiven Elektrode erzeugte Halogen nach der negativen Elektrode geführt, um die an dieser gebildete Base in das betreffende Halogenat umzuwandeln. Der aufserhalb der Zelle von dem gebildeten Halogenat durch Absetzenlassen befreite Elektrolyt wird von Neuem mit dem Halogensalz gesättigt und alsdann dem Elektrolysirbehälter wieder zugeführt. *Op.*

Elektricitäts-Actien-Gesellschaft Schuckert u. Co. Darstellung von chlorsauren Alkalien durch Elektrolyse [2]). — Alkalichlorid wird in Bädern ohne Diaphragmen bei erhöhter Temperatur elektrolysirt, wobei der Elektrolyt durch Zusatz von doppeltkohlensauren Alkalien (1 bis 5 Proc.) derart alkalisch gehalten wird, dafs die Alkalität an der Anode stets von kohlensauren Alkalien herrührt. Hierdurch wird nicht nur das Auftreten der für die Anodenkohlen schädlichen freien Aetzalkalien vermieden, sondern es soll auch eine höhere Ausbeute an Chlorat erzielt werden. Die zuzusetzende Bicarbonatmenge ist so zu bemessen, dafs sie ausreichend ist, die sofortige Bildung von Chlorat zu veranlassen und das schädliche Auftreten von Hypochlorit (das an der Kathode wieder zu Chlorid reducirt würde) auf Spuren zu beschränken. Die durch Carbonat bedingte Alkalität des Elektrolyten kann auch durch beständige oder nur zeitweise Zufuhr von Kohlensäure oder organischen Verbindungen, die durch Oxydation an der Anode als Endproduct Kohlensäure geben (z. B. Fettsäuren, Kohlenhydrate u. s. w.), erzeugt werden. *Op.*

B. Peitzsch. Verfahren zur Darstellung von Alkalisulfiden [3]). — Um bei der Reduction von Alkalisulfat mit Kohle jede Berührung der Reactionsmasse mit dem Ofenmaterial und somit die zerstörende Wirkung des gebildeten Sulfides auf das letztere auszuschliefsen, wird dieser Reductionsprocefs innerhalb eiserner Schiffchen, Hülsen und ähnlicher Vorrichtungen bei einer dem Schmelzpunkt des Sulfids nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen. Nach beendigter Reaction werden die Schiffchen, Hülsen u. s. w. so schnell als möglich aus dem Ofen herausgezogen und das Sulfid wird entweder in luftdicht verschliefs-

[1]) D. R.-P. Nr. 80395. — [2]) D. R.-P. Nr. 83536. — [3]) D. R.-P. Nr. 80929.

bare Behälter oder, was noch besser ist, sogleich in Wasser gebracht. *Op.*

C. Hugot. Ueber einige Alkaliphosphide[1]). — In einem besonders construirten Apparate läfst Verfasser Phosphor auf Kalium bezw. Natrium einwirken, welches in flüssigem Ammoniak sich befindet. Bei Anwendung von Kaliummetall entsteht Kaliumammonium, welches sich im flüssigen Ammoniak löst und nun in Lösung mit dem Phosphor reagirt, indem eine dem Brom ähnliche tiefrothe Flüssigkeit entsteht. Bezüglich der Analyse der hierbei entstehenden Verbindung $P_5K.3NH_3$ sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Erhitzt man diese Verbindung nach und nach auf 180°, so verliert sie alles Ammoniak, und es hinterbleibt eine braunrothe Masse von der Formel P_5K. Beide Körper konnten nicht analysenrein erhalten werden, da das als Nebenproduct gebildete NH_2K ebenso wie diese Körper in überschüssigem flüssigem Ammoniak löslich ist. Wendet man an Stelle von Kalium Natriummetall an, so kann man, da das NH_2Na in flüssigem Ammoniak unlöslich ist, dieses leicht von der Flüssigkeit trennen. Man erhält dann das Phosphid $P_3Na.3NH_3$, welches bei 180° sein Ammoniak verliert und in P_3Na übergeht. Die beiden Phosphide P_5K und P_3Na werden durch feuchte Luft unter Phosphorwasserstoffentwickelung zersetzt. *Tr.*

Robert Holverscheit. Verfahren zur Darstellung von Alkaliphosphaten aus Tricalciumphosphat[2]). — Tricalciumphosphat oder solches enthaltende Rohstoffe werden mit Schwefelalkalilösung zweckmäfsig unter Druck erhitzt, wobei es ein Haupterfordernifs ist, das Schwefelalkali in einem grofsen Ueberschufs anzuwenden. Das Tricalciumphosphat kann auch mit überschüssigem Alkalisulfat und Kohle zusammengeschmolzen werden; wird die Schmelze, die zunächst hauptsächlich Schwefelalkali nebst wenig Alkaliphosphat und -carbonat enthält, mit Wasser behandelt, so tritt eine ergiebige Umsetzung zu Alkaliphosphat ein. Das Natriumphosphat wird aus den Laugen durch Eindampfen und Auskrystallisiren erhalten; das Kaliumphosphat, welches nicht krystallisirbar ist, wird von dem beigemengten Schwefelkalium durch Ueberführung des letzteren in das Phosphat (mittelst Phosphorsäure) oder in auszukrystallisirendes Sulfat oder Carbonat befreit. Der im Wesentlichen aus Kohle, Schwefelcalcium nebst etwas unzersetztem phosphorsaurem Kalk bestehende Rückstand der Schmelze wird an der Luft oxydirt, das ausgelaugte

[1]) Compt. rend. 121, 206—208. — [2]) D. R.-P. Nr. 82460.

Calciumhyposulfit mit Natriumsulfat umgesetzt und der nunmehr mit phosphorsaurem Kalk angereicherte Rückstand als Düngemittel oder zur Darstellung von Phosphorsäure verwendet. *Op.*

H. Frühling. Das Wasserglas, eine Erfindung des vorigen Jahrhunderts[1]. — Als Erfinder des Wasserglases gilt immer fälschlich J. N. v. Fuchs (1823 bis 1852 in München); dagegen findet sich in Buffon's „Naturgeschichte der Minerale" die Angabe, dafs v. Morveau durch Schmelzen von Quarz und Laugensalz ein durchsichtiges Glas erhalten habe, welches bei Verwendung von viel Laugensalz in Wasser löslich wurde; Säuren oder selbst kohlensäurehaltiges Wasser brachten diese Lösung zum Erstarren. *Tl.*

Natrium.

T. T. Best und J. Brock. Verbesserungen in der Fabrikation von Natriumchlorat[2]. — Es wird Chlor bei einer 100° F. nicht übersteigenden Temperatur durch eine Reihe von Gefäfsen geleitet, die Natriumcarbonatlösung enthalten. Man dampft die Lösungen ein, bis sich Natriumchlorat ausscheidet und gewinnt aus den Mutterlaugen Chlornatrium, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird. *Op.*

D. Harvey Attfield. Eine Untersuchung der natürlichen ausgetrockneten Natriumsulfatseen von Wyoming, U. S. A.[3]. — Der Verfasser hat einige der sogenannten „Sodaseen" von Wyoming zwecks technischer Ausbeutung ihrer Salze untersucht, findet aber, dafs die in ihnen enthaltene Salzmenge bedeutend überschätzt worden ist, denn allein der Verbrauch von Pittsburg an Natriumsulfat ist gröfser, als ihre Gesammtmenge an Natriumsulfat, aus dem sie fast ausschliefslich bestehen. Die Täuschung in der Schätzung beruht auf der Thatsache, dafs die Seen zum Hauptheil nur eine ganz dünne Oberflächenkruste besitzen, die nur an wenigen Stellen stärker verdickt ist. Von gewissem Werth sind nur die drei Seen bei Laramie, die auch technisch ausgebeutet werden. Das Vorkommen dieser Salzanhäufungen erklärt sich nicht aus der fälschlichen Annahme von beständigen Salzquellen, sondern aus der stark salzhaltigen Umgebung, die durch den schmelzenden Winterschnee ausgelaugt wird. Die Laugen sammeln sich und die Salzmassen krystallisiren in der heifsen Jahreszeit aus. *Tl.*

---

[1] Chemikerzeit. 19, 117—118. — [2] Engl. Pat. Nr. 19189; Chem. Soc. Ind. J. 14, 865. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 14, 3—6.

J. Pedder. Verbesserter Procefs zur Ausführung der Entschwefelung von Natriumsulfat[1]). — Ein Gemisch von 55 Thln. Natriumsulfat mit 100 Thln. Wasser und 48 Thln. Kohle wird in einem geeigneten Ofen calcinirt. Das aus Natriumsulfid und Kohle bestehende Product wird zur Wiedergewinnung des Schwefels mit Kohlensäure behandelt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Der Rückstand wird zusammen mit Kohle und Wasser gemahlen und zur Verflüchtigung oder Oxydation des Schwefels erhitzt; bei Luftzutritt erfolgt die Reaction $2 Na_2S + 2 H_2O + 2 C + 5 H_2O = 2 Na_2CO_3 + 2 SO_2 + 2 H_2O$. *Op.*

Robert Edward Chatfield. Verfahren zur Verwerthung von Natriumbisulfat[2]). — Das bei der Darstellung von Salpetersäure und anderen Säuren abfallende saure Natriumsulfat wird unter Zugabe von Wasser mit Ammoniak neutralisirt. Die Lösung wird behufs Verarbeitung auf Natriumsulfat und Ammoniumsulfat entweder bei erhöhter Temperatur eingedampft, bis eine Probe bei etwas unter dem Siedepunkt liegender Temperatur das spec. Gew. 1,380 zeigt, und das sich ausscheidende wasserfreie Natriumsulfat von Zeit zu Zeit herausgeschöpft; oder die Lösung wird zweckmäfsig auf ein spec. Gew. von 1,275 bis 1,300 bei ungefähr 32° gebracht und abgekühlt, wobei Glaubersalz auskrystallisirt und Ammoniumsulfat in Lösung bleibt. Die so erhältlichen ammoniumsulfatreichen Laugen werden eingedampft und die ausfallenden Salzgemische mit Wasser oder kalten Mutterlaugen oder Natriumsulfatwaschwasser behandelt, bis das specifische Gewicht der das Ammoniumsulfat aufnehmenden Lösung zu steigen aufhört, worauf letztere bei erhöhter Temperatur, bis eine Probe derselben etwa 1,380 spec. Gew. zeigt, eingedampft, und sich abscheidendes Ammonsulfat entfernt wird. *Op.*

Richard Löwenherz. Verfahren zur Darstellung von festem Natriumpersulfat durch Elektrolyse[3]). — Festes, überschwefelsaures Natron war bisher nicht bekannt geworden und konnte auch nach der für die Gewinnung der übrigen Persulfate gebräuchlichen elektrolytischen Methode nicht erhalten werden. Nachdem es dem Erfinder zuerst gelungen war, festes Natriumpersulfat nach einem anderen Verfahren zu erhalten, und nachdem er dessen äufserst grofse Löslichkeit und schlechtes Krystallisationsvermögen festgestellt hatte, kam er zu folgendem elektrolytischen Verfahren zur Herstellung des festen Salzes.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 2373; Chem. Soc. Ind. J. 14, 271. — [2]) D. R.-P. Nr. 82443. — [3]) D. R.-P. Nr. 81404.

Natriumsulfat als positiver und Schwefelsäure als negativer Elektrolyt werden in der üblichen Weise elektrolysirt, wobei der positive Elektrolyt von Zeit zu Zeit neutralisirt wird, indessen nicht mit Natron, da hierdurch eine die Zersetzung des gebildeten Persulfates herbeiführende Erwärmung eintreten würde, sondern mit kohlensaurem Natron oder einem anderen Natronsalz, dessen Säure schwächer als die Schwefelsäure ist, und zwar in festem Zustande. Hierdurch wird eine derartige Erwärmung nicht bewirkt, aber die Wiederbildung des zur Weiterführung des Processes nothwendigen schwefelsauren Natrons gesichert und dabei eine Concentration der Lösung herbeigeführt, die das spätere Auskrystallisiren des Persulfates ermöglicht. *Op.*

De Forcrand. Ueber Natriumamid[1]. — Dieser Körper, mit dessen thermischem Studium Verfasser sich befaſst hat, wurde durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über geschmolzenes Natrium, das in eisernen Schiffchen im Glasrohre sich befand, erhalten. Aus 4 bis 5 g Natrium erhält man nur ca. 1 g Amid. Dasselbe bildet einen weiſsen, sehr leichten amorphen Körper und nimmt, der Luft ausgesetzt, Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff auf. Mit Wasser zersetzt sich das Natriumamid explosionsartig unter Bildung von Ammoniak. Als Verfasser unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln das Amid in Wasser löste, beobachtete er eine Wärmeentwickelung von 31,04 Cal. Hieraus berechnet er die folgenden Gleichungen:

$$NH_3 \text{ (gasf.)} + Na \text{ (fest)} = H \text{ (gasf.)} + NH_2Na \text{ (fest)} + 20,84 \text{ Cal.}$$
$$NH_3 \text{ (flüss.)} + Na \text{ (fest)} = H \text{ (gasf.)} + NH_2Na \text{ (fest)} + 16,44 \text{ Cal.}$$

Die letztgenannte Zahl dürfte sich noch um 0,5 bis 1 Cal. vermindern, wenn man sie auf festes Ammoniak bezieht. Es würde sich dann für den thermischen Werth bei der Substitution von H in festem Ammoniak durch Natrium 15,5 bis 16 Cal. ergeben. Verfasser berechnet ferner noch folgende Reactionen:

$$N \text{ (Gas)} + H \text{ (Gas)} + Na \text{ (fest)} = NH_2Na \text{ (fest)} + 33,04 \text{ Cal.}$$
$$NH_3Na \text{ (fest)} = H \text{ (Gas)} + NH_2Na \text{ (fest)} \quad + 15,64 \text{ Cal.}$$

Letztere Gleichung entspricht der Dissociation des Natriumammoniums. Aus zwei weiteren Gleichungen, die Verfasser aufstellt, berechnet er, daſs der Gleichung NH_3 (fest) + H (Gas) = NH_4 (fest) eine Wärmeabsorption von — 15,5 und — 16 Cal. entspricht. *Tr.*

Thos. N. Chatard. Die Ablagerungen von natürlicher Soda in den Vereinigten Staaten[2]. — Der Verfasser beschreibt die

[1]) Compt. rend. 121, 66—69. — [2]) J. Frankl. Inst. 139, 271—283, 341—351.

Anhäufungen von *natürlicher Soda* in der Gegend von Albert Lake im südlichen Oregon bis zum Owens Lake im südöstlichen Californien. Unter natürlicher Soda versteht man ein Product, welches als Haupttheil Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat enthält und nur mit geringen Mengen anderer Salze, wie Natriumchlorid und Sulfat, verunreinigt ist. Die Entstehungsweise der natürlichen Soda ist folgende. Die Bestandtheile des Bodens sind Steinsalz, Gyps und Kalkstein, welche sich durch die Wirkung von Luft und Feuchtigkeit zu natürlicher Soda umsetzen. Dieselbe wird dann durch Wasser ausgelaugt und die Salzlösung sammelt sich in Bodenvertiefungen, die keinen Abflufs haben, an. Durch beständigen Zuflufs und starke Verdunstung des Wassers reichert sich das Salz an und gelangt schliefslich durch Krystallisation zur Ausscheidung. Um ein Bild von den dort angehäuften ungeheuren Salzmengen zu geben, führt der Verfasser folgende Zahlen an:

	Gehalt in Millionen Tonnen an	
	Na_2CO_3	$NaHCO_3$
Albert Lake	3½	1½
Mono Lake	75	18
Owens Lake	40	8½

Aufser diesen sind noch zu vermerken die Seen bei Laramie, Dupont Lakes, die beiden Seen bei Ragtown, Summer Lake, die Black-Rock Desert, Long Valley u. s. w. Zum Theil sind diese Orte schwer zugänglich, aber allein aus dem Owens Lake könnte man mit Leichtigkeit den ganzen Bedarf der Vereinigten Staaten an natürlicher Soda decken. Der Verfasser schlägt folgendes Verfahren vor, um das Salz dieses Sees auszubeuten. Aus der Salzlauge des Sees krystallisirt ein Salz aus, *Sommer-Soda* genannt, welches immer 47 Thle. Na_2CO_3 und 16 Thle. Krystallwasser auf 37 Thle. $NaHCO_3$ enthält und frei ist von schädlichen Verunreinigungen in Form von Sulfat und Chlorid. Ist Mangel an Bicarbonat entstanden oder fehlt dies ganz, so krystallisiren die genannten Verunreinigungen ebenfalls aus; in diesem Falle müfste man Bicarbonat künstlich entstehen lassen durch Einleiten der beim Calciniren der Sommer-Soda frei werdenden Kohlensäure in die Salzlauge. *Tl.*

Emil Carthaus. Verfahren zur Darstellung von Natriumbicarbonat[1]). — Das zuerst von Weldon vorgeschlagene Ver-

[1]) D. R.-P. Nr. 79221.

fahren zur Fabrikation von Natriumbicarbonat (und Soda) aus Chlornatrium und unlöslichen Magnesiumverbindungen (Magnesiumoxyd oder -carbonat) durch Behandeln mit Kohlensäure unter Druck ist für die Praxis nicht zu verwerthen, da dasselbe nicht glatt verläuft, sondern mit dem Natriumbicarbonat zugleich Magnesiumverbindungen ausfallen, welche nicht allein dasselbe verunreinigen, sondern auch selbst verloren gehen. — Dieses Ausfallen schwerlöslicher oder unlöslicher Magnesiumverbindungen (basischer Magnesiumsalze) wird beim vorliegenden Verfahren dadurch verhindert, dafs man das Chlornatrium und Magnesiumoxyd bezw. -carbonat nicht gleichzeitig mit Wasser und Kohlensäure unter Druck behandelt, sondern das Chlornatrium (in Form von Kochsalz, Steinsalz und reiner oder magnesiumhaltiger Salzsoole) in äquivalenter Menge in die bereits fertig gebildete Magnesiumbicarbonatlösung einträgt, wobei dem Chlornatrium zweckmäfsig eine geringe Menge Ammoniumsalz zugefügt wird. — Es ist hierbei mit möglichst concentrirten Lösungen zu arbeiten. Die Ueberführung des Bicarbonats in Soda geschieht in bekannter Weise; ebenso kann aus dem nebenbei gebildeten Chlormagnesium die Magnesia nach irgend einer der bekannten Methoden wieder gewonnen werden. *Op.*

Eberhard Carthaus. Verfahren zur Darstellung von Natriumbicarbonat [1]). — Das Verfahren des Hauptpatentes leidet an dem Uebelstande, dafs mit der durch die Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumbicarbonat entstehenden Chlormagnesiumlauge beträchtliche Mengen von gelöstem Natriumbicarbonat und Chlornatrium verloren gehen. Die Chlormagnesiumlauge soll deshalb immer wieder (durch Zusatz von Magnesia und Kohlensäure) zur Herstellung von Magnesiumbicarbonatlösung und weiterhin zur Umsetzung neuer Mengen von Chlornatrium verwendet werden. Erst nachdem sich die Lauge nahezu völlig mit Chlormagnesium gesättigt, wird sie auf Magnesia verarbeitet. *Op.*

G. Jármay. Verbesserungen in der Darstellung von gereinigtem Natriumdicarbonat [2]). — Man erhitzt das rohe Natriumdicarbonat des Ammoniaksodaprocesses mit Wasser durch eine Dampfschlange auf 85 bis 95°, läfst die entweichenden Dämpfe von Ammoniak und Kohlensäure ein Schlangenrohr passiren, durch welches eine andere Lösung erhitzt wird, kühlt die Lösung welche gelöstes und suspendirtes Dicarbonat und Sesquicarbonat

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81103 (Zusatzpatent zu D. R.-P. Nr. 79221); vorstehendes Referat. — [2]) Engl. Pat. Nr. 23890; Chem. Soc. Ind. J. **14**, 36.

enthält, auf 40° ab, leitet Kohlensäure aus Kalköfen durch, prefst das Natriumdicarbonat ab und benutzt die Mutterlauge zur Auflösung neuer Mengen Dicarbonats. *Op.*

Emil Dresel und Julius Lennhof. Verfahren zur Darstellung von neutralem Natriumcarbonat, -sulfit und -borat[1]. — Je nach dem darzustellenden Salze wird eine Chlornatriumlösung vermittelst eines Aequivalentes von neutralem Ammoniumcarbonat oder -sulfit oder -borat in Chlorammonium und das entsprechende Natriumsalz umgesetzt und hierauf letzteres durch Einleiten von Ammoniak im Ueberschusse (so lange, als noch Fällung stattfindet) unter Abkühlung oder Druck ausgefällt. Die Abkühlung und der Druck müssen um so stärker sein, je stärker die Alkalinität des zu gewinnenden Salzes ist. Die zweckmäfsig innezuhaltende Temperatur beträgt für das Carbonat 5 bis 8°, für das Sulfit 15° und für das Borat 12°. Das Sulfit fällt wasserfrei, das Carbonat dagegen mit 1 Mol. Wasser verbunden aus. *Op.*

G. S. Johnson. Ein neues Doppelsalz des Natriums[2]. — Man erhält das Doppelsalz $2Na_2SO_3 . Na_2CO_3 . 21H_2O$ durch Lösen von 4 Thln. Krystallsoda und 7 Thln. krystallisirtem Natriumsulfit in 12 Thln. Wasser und Eindampfen der Lösung durch Kochen, bis eine Krystallhaut auftritt. Das neue Salz krystallisirt aus der gekühlten Lösung nach Einimpfung eines Krystalls der früheren Darstellung. Dasselbe Salz kann auch durch Eindampfen der Lösung der Bestandtheile im Vacuum über Schwefelsäure erhalten werden. Statt fertiges Sulfit anzuwenden, kann man auch Schwefeldioxyd in eine Lösung von Natriumcarbonat in den durch folgende Gleichung gegebenen Mengenverhältnissen einleiten: $3Na_2CO_3 + 2SO_2 + 21H_2O = (2Na_2SO_3 . Na_2CO_3 . 21H_2O) + 2CO_2$. Die Krystalle des Doppelsalzes oxydiren sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, werden aber durch Wasserverlust trübe. Dampft man die Lösung des Salzes bei 60° ein, so erhält man nadelförmige Krystalle (deren Zusammensetzung nicht angegeben ist), die vollkommen luftbeständig sind. Die Krystalle verlieren bei 100° das Krystallwasser und oxydiren sich bei dieser Temperatur etwas. Die Verwendung des Doppelsalzes wird nicht mitgetheilt. *Op.*

Manning Prentice. Verfahren zur Darstellung eines Doppelsalzes von Natriumsulfit und Natriumcarbonat[3]. — Das Doppelsalz von der Zusammensetzung $2Na_2SO_3 . Na_2CO_3 + 21H_2O$

[1] D. R.-P. Nr. 80185. — [2] Engl. Pat. Nr. 1442; Chem. Soc. Ind. J. 14, 271. — [3] D. R.-P. Nr. 81667.

wird erhalten, wenn man 7 Gew.-Thle. krystallisirtes Natriumsulfit und 4 Gew.-Thle. krystallisirtes Natriumcarbonat in 12 Gew.-Thln. Wasser auflöst, diese Lösung abdampft (event. im Vacuum über Schwefelsäure), bis sich eine schwache Haut an der Oberfläche bildet und dann auskrystallisiren läfst. Die Krystalle sind in heifsem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem und verlieren bei 100° ihr gesammtes Krystallwasser, bei Luftzutritt unter schwacher Oxydation. Wenn man die Lösung des Salzes bei 60° abdampft, so erhält man nadelförmige Krystalle, die an der Luft nicht verwittern. Das Doppelsalz kann als Ersatz für Natriumsulfit verwendet werden, z. B. mit Vortheil beim Entwickeln in der Photographie, da es sich auch in Lösung durch die Einwirkung des Lichtes nicht verändert. *Op.*

Kalium.

G. Marchetti. Studium einiger Fluoride und Oxyfluoride des Kaliums [1]). — Bei Versuchen zur Darstellung von Kaliumtitanfluorid erhielt der Verfasser nicht das erwartete bekannte $TiFl_4.2KFl.H_2O$, sondern ein von diesem gänzlich verschiedenes Salz. Es stellte sich heraus, dafs es das wasserfreie Salz $TiFl_4.2KFl$ war. Der Verfasser erklärt dies aus der Anwesenheit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure und findet seine Vermuthung durch dahingehende Versuche bestätigt, denn sein Salz, aus reinem Wasser umkrystallisirt, geht in das bekannte $TiFl_4.2KFl.H_2O$ über und aus diesem bildet sich wieder durch Umkrystallisation aus concentrirter Fluorwasserstoffsäure das wasserfreie Salz. Analog verhalten sich die isomorphen Doppelfluoride des Molybdäns und Wolframs, $MoO_2Fl_2.2KFl$ und $WO_2Fl_2.2KFl$. Das von Delafontaine beschriebene $MoO_2Fl_2.KFl.H_2O$ hält Verfasser für ein Gemisch des von ihm beschriebenen wasserfreien Salzes mit fluorreicheren Salzen, welche entstehen, wenn sehr concentrirte Fluorwasserstoffsäure angewendet wird, z. B. mit $MoOFl_4.KFl$. *Tl.*

W. Schimpff. Untersuchung eines Sylvins (Knistersalz) von Stafsfurt [2]). — Ein Stück eines grobkörnigen Sylvins wurde untersucht und zeigte einen hohen Gehalt an Schwefelwasserstoff, welcher beim Auflösen starkes Knistern verursachte, leicht durch den Geruch und durch Schwärzung von Bleipapier nachgewiesen werden konnte. Unter dem Mikroskop lassen sich viele in ihrer Gröfse sehr verschiedene Einschlüsse erkennen, die theils aus

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 66—73. — [2]) Zeitschr. Kryst. 25, 92—93.

Mutterlaugen bestehen, theils gasartiger Natur (Luft) sind und den Würfelflächen des Wirthes parallel verlaufende Züge bilden. Nur die kleineren Einschlüsse bestehen aus Schwefelwasserstoffbläschen und sind ohne Orientirung durch das ganze Stück vertheilt. Die chemische Untersuchung ergab umgerechnet:

KCl	99,2390	Proc.
$NaCl$	0,2420	„
$MgCl_2$	0,0890	„
$CaSO_4$	0,0730	„
H_2S	0,0023	„
Rückstand	0,1080	„
Schmelzverlust (ohne H_2S)	0,2847	„
	100,0331	Proc.

Für Schwefelwasserstoff berechnen sich daraus 3,01 Vol.-Proc. *Tl.*

K. J. Bayer. Zur Fabrikation des chlorsauren Kaliums[1]. — Der bei der Fabrikation von Kaliumchlorat zur Erzielung besserer Ausbeute zugesetzte Kalk wurde später durch Magnesia ersetzt, um ein besser zu verwendendes Nebenproduct zu erhalten. Dies Verfahren wurde jedoch wegen Umständlichkeit und Kostspieligkeit bald fallen gelassen. Der Verfasser hat sich jetzt ein neues Verfahren in fast allen Ländern patentiren lassen, welches folgendermafsen verläuft. Chlor wird in eine 90 bis 95° heifse Kaliumchloridlösung geleitet, welche Zinkoxyd suspendirt enthält. Die Flüssigkeit wird unter Bildung von Kaliumchlorat und Zinkchlorid schliefslich klar und kann so bis zu 30 Proc. stark gemacht werden; beim Erkalten krystallisirt das Kaliumchlorat sehr rein aus, so dafs es nach dem Waschen mit kaltem Wasser direct verwendet werden kann; die Mutterlauge wird durch Eindampfen weiter ausgebeutet. Das als Nebenproduct erhaltene Zinkchlorid ist von grofser Reinheit, kann mit Leichtigkeit frei von Eisen erhalten werden und findet gute Verwendung zur Holzimprägnirung, in der Färberei, in der Zahntechnik u. s. w. Die Vortheile des neuen Verfahrens sind: 1. 25 proc. Verbilligung gegenüber dem Kalkverfahren; 2. Erzeugung des technisch gut verwerthbaren Zinkchlorids; 3. gröfsere Ausbeute an Kaliumchlorat; 4. Verwendbarkeit des Verfahrens zur Darstellung von Natriumchlorat, wobei man durch Zufügen von frischem Zinkoxyd zu der erhaltenen Rohlauge das Zink als unlösliches Oxychlorid abscheiden kann. 5. Vortheile in sanitärer Beziehung. Dem Verfahren könnte durch eine elektrolytische Anlage mit Erfolg nur dann Concurrenz gemacht werden, wenn es gelänge, die elektromotorische Kraft bis

[1] Chemikerzeit. 19, 1453—1455.

auf 100 Proc. zur Bildung von Chlorat auszubeuten, bis jetzt hat man dieselbe aber nur zu 67 Proc. ausbeuten können und zwar nur bei Laboratoriumsversuchen. *Tl.*

Karl Joseph Bayer. Verfahren zur Darstellung von Kaliumchlorat unter Anwendung von Zinkoxyd[1]. — An Stelle des bisher zur Anwendung kommenden Kalkes oder der Magnesia bei der Darstellung von Kaliumchlorat soll Zinkoxyd als Absorptionsmittel für das Chlor verwendet werden, um auf diese Weise zu einem werthvollen Nebenproduct, dem Chlorzink, zu gelangen. Das Zinkoxyd mufs jedoch so frei als möglich von Eisen, Mangan, Arsen und Antimon sein, um Verluste zu vermeiden. Ferner ist es vortheilhaft, bei der Sättigung des mit Wasser aufgeschlämmten Zinkoxydes sogleich die zur Umsetzung erforderliche Menge Chlorkalium zuzusetzen und vor dem Einleiten des Chlorgases die Temperatur der Lösung auf 95 bis 98° zu bringen, da nur in dieser Weise die Ausscheidung von basischem Chlorzink vermieden wird. *Op.*

T. Parker. Verbesserungen in der Darstellung von Kaliumchlorat[2]. — Man elektrolysirt unter Benutzung eines porösen Diaphragmas eine Chlormagnesiumlösung, während der Anodenraum Magnesiumhydroxyd enthält. An der einen Kathode bildet sich hierbei Magnesiumhydroxyd, das von Zeit zu Zeit in den Anodenraum gebracht wird. Das entstandene Magnesiumchlorat wird durch einen Zusatz von Chlorkalium in Kaliumchlorat umgewandelt und das wiedergewonnene Magnesiumchlorid wird von neuem der Elektrolyse unterworfen. Die Fällung des Kaliumchlorats kann auch während der Elektrolyse erfolgen. Statt Magnesiumchlorid und Magnesia kann man auch Calciumchlorid und Aetzkalk benutzen. *Op.*

Th. Schloesing. Ueber die Explosionszündhölzer[3]. — Die so bequem entzündlichen, sogenannten *Schwefelhölzer* sind wegen ihres Gehalts an gelbem Phosphor gesundheitsschädlich und man hat sie deshalb durch Explosionszündhölzer zu ersetzen versucht. Der Verfasser theilt seine Versuche zur Herstellung einer guten Explosionsmasse mit, welche die Unerläfslichkeit von Kaliumchlorat und rothem Phosphor beweisen. Seine Paste besteht aus vier Substanzen: 1. Kaliumchlorat, als Sauerstoffträger; 2. zwei verbrennliche Mineralstoffe, von denen einer rother Phosphor sein mufs; 3. träge Substanzen, wie Sand oder zerstofsenes Glas;

[1] D. R.-P. Nr. 81804. — [2] Engl. Pat. Nr. 24860; Chem. Soc. Ind. J. 14, 1046. — [3] Compt. rend. 121, 331—336.

4. Gummilösung oder Fischleim. Der Verfasser berichtet ferner über die Zusammensetzung der Verbrennungsproducte von sechs verschiedenen Zündholzsorten, deren Zündmasse aufser rothem Phosphor an verbrennlichen Stoffen noch Antimonpentasulfid oder Bleihyposulfit oder beide zusammen enthielten:

		Die Masse von 100 Zündhölzern enthielt mg	Im Rauch gefunden mg	Proc.
1	P	105,6	26,4	23
	Sb_2S_5	132	—	—
	= Sb	29	28	35
2	P	93,4	35,5	37
	Sb_2S_5	117	—	—
	= Sb	70	24,0	35
3	P	93,4	36,4	39
	Sb_2S_5	78	—	—
	= Sb	47	31	39
	PbS_2O_3	78	—	—
	= Pb	50,5	15,7	31
4	P	39,6	15,5	39
	PbS_2O_3	99	—	—
	= Pb	64,2	18,8	29
5	P	26,7	24,5	92
	PbS_2O_3	387	—	—
	= Pb	251	52,3	20
6	P	25	24,6	98
	PbS_2O_3	204	—	—
	= Pb	132	32	24

und zwar befand sich der Phosphor im Rauch als P_2O_5, das Blei als Oxyd, das Antimon zu gleichen Theilen als Sb_2O_3 und als Sb_2O_5. Die Verbrennungsproducte sind also sehr gesundheitsschädlich und es mufs daher Sorge getragen werden, dafs bei der Fabrikation zufällige und unnütze Entflammungen von Zündmasse vermieden wird. Der Ersatz von Schwefelhölzern durch Explosionshölzer ist also mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. *Tl.*

Potylitzin. Ueber die Zersetzung des Kaliumbromats beim Erhitzen[1]). — Gegen die Angaben Fritsche's[2]), dafs das Kaliumbromat beim Erhitzen bis 300° nur Sauerstoff verliert und theil-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 271—276. — [2]) J. pr. Chem. 24, 283.

weise in KBr übergeht, bemerkt Verfasser, dafs beim Erhitzen bis ca. 300° das Salz sich theilweise zersetzt, d. h. Sauerstoff und Brom verliert, wobei es sich gelblich färbt und alkalische Reaction bekommt. Dabei zerknistert das Salz und verliert den mechanisch eingeschlossenen Sauerstoff. Die Zersetzung des Kaliumbromats fängt bei 300° an. Beim Erhitzen bis 370°, wo es völlig schmilzt, verliert es 10 Proc. von seinem Gewicht durch Zersetzung. Die Zersetzung geht nicht mit gleicher Geschwindigkeit. Beim Erhitzen auf 300° verliert das Salz in den ersten drei bis fünf Stunden 2 bis 3 Proc., sodann geht die Zersetzung auf einige Promille in mehreren Stunden herunter (in 27 Stunden beim Erhitzen bis 335° nur 0,45 Proc. Gewichtsverlust). Nur beim Erhitzen bis auf die Schmelztemperatur 370° steigt allmählich die Zersetzungsgeschwindigkeit bis auf 4 Proc. in 30 Minuten. Wird die Zersetzung von Anfang an bei 370° geleitet, so weist das Salz dasselbe Minimum der Zersetzungsgeschwindigkeit nach ca. 3 Proc. Gewichtsverlust auf. Dies Alles läfst auf Isomerenbildung beim Erhitzen schliefsen. Analoges ist auch beim Baryumbromat beobachtet worden. *Tit.*

Ruer. Verfahren zur Reinigung des Kalisalpeters von Kaliumperchlorat[1]). — Der aus Chilisalpeter und Chlorkalium dargestellte raffinirte Kalisalpeter enthält oft bis zu 1 Proc. Kaliumperchlorat. Behufs Reinigung solchen Kalisalpeters soll dieser nach Häufsermann's Vorschlag über freiem Feuer bis zur völligen Zersetzung des Perchlorats geschmolzen und dann in bekannter Weise umkrystallisirt werden. Nach vorliegendem Verfahren wird, falls der Gehalt des verwendeten Chilisalpeters an Perchlorat 0,5 bis 0,8 Proc. nicht übersteigt, was sich eventuell durch Mischen verschiedener Sorten erreichen läfst, der durch Umsetzung gewonnene Rohsalpeter aus Wasser umkrystallisirt und die hierbei erhältliche Lauge (Feinlauge) nicht eher wieder in den Betrieb zurückgeführt, als bis sie von dem Gehalt an Perchlorat (z. B. durch Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes) befreit ist. Das bildet vor dem von Häufsermann angegebenen Verfahren den Vortheil, dafs nur etwa 20 Proc. des Rohsalpeters dem unangenehmen und Verlust bringenden Schmelzprocesse unterworfen werden müssen. *Op.*

Jay und Dupasquier. Ueber die Fabrikation von Kaliumphosphat[2]). — Das wegen seiner Billigkeit als Bodendüngemittel allgemein verwendete Kaliumchlorid übt durch seinen Chlorgehalt

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81102. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 441—443.

schädliche Wirkungen auf gewisse Culturen aus. Die Verfasser schlagen vor, statt dessen Monokaliumphosphat zu verwenden, und beschreiben folgendes einfache und wenig kostspielige Verfahren. Natürliches Calciumphosphat wird mit Schwefelsäure und Kaliumbisulfat, welches man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorid erhielt, in Mengen, die der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2KH_2PO_4$ entsprechen, unter Umrühren erhitzt, oder auch einfach in einem Knetwerk zwei bis drei Tage sich selbst überlassen. Aus den Auslaugewässern wird Monokaliumphosphat durch Krystallisation erhalten. *Tl.*

A. Stavenhagen. Ueber ein Kaliumdoppelsalz der Arsenigsäure und Schwefelsäure[1]). — In Verfolgung seiner Untersuchungen über die Verbindungen des Arsentrioxyds mit Schwefeltrioxyd[2]) versucht Verfasser die Darstellung von Doppelsalzen dieser Säuren, von denen nur die der Kaliumsalze und zwar besonders eines von der Formel $K_3AsO_3, 10K_2SO_4$ durch Auflösung von 21,8 g Kaliumsulfat und 3 g Kaliumorthoarsenit in 85 ccm Wasser und langsame Krystallisation gelingt. *B.*

Lithium. Cäsium. Thallium.

M. Guntz. Ueber Lithiumchlorür[3]). — Versäumt man bei der elektrolytischen Darstellung von Lithium aus Lithiumchlorid die Vorsicht, die Temperatur den Schmelzpunkt des LiCl nicht übersteigen zu lassen, so löst sich das erzeugte Metall in dem geschmolzenen Chlorlithium auf und bildet mit ihm Lithiumchlorür. Das Lithiumchlorür zersetzt Wasser energisch nach der Gleichung $Li_2Cl + H_2O = LiCl + LiOH + H$. Die Analyse ergab die Formel Li_2Cl mit einem geringen Ueberschufs für Li. Der Verfasser läfst es zweifelhaft, ob dieses durch Bildung von Stickstofflithium zu erklären ist. Der starke Geruch nach Ammoniak, den auf obige Art dargestelltes Lithiumchlorür zeigt, scheint diese Annahme zu bestätigen. Die Absorption des Stickstoffs durch Lithium geht bei Anwesenheit nicht ganz trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur von statten; eine Lithiumstange, welche sich vier Monate lang unter einer von der Atmosphäre nicht ganz abgeschlossenen Glocke befand, bestand nachher zu 76,2 Proc. aus rothbraunem Li_3N, welches beim Reiben unter Funkenbildung verbrennt und durch Wasser unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt wird. *Tl.*

H. Deslandres. Absorption von Stickstoff durch Lithium

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 165. — [2]) JB. f. 1893, S. 373. — [3]) Compt. rend. 121, 945—947.

in der Kälte [1]). — Guntz hat in einer Mittheilung (Compt. rend. 120, 777) mit einem nach seiner Methode präparirten Lithium nachgewiesen, dafs dieses unter Entflammung Stickstoff rasch bei einer Temperatur zu absorbiren vermag, die unterhalb dunkler Rothgluth liegt. Durch die Gefälligkeit von Berthelot sind nun dem Verfasser einige Stücke dieses erwähnten Lithiums übermittelt worden und hat dieser das Metall zur Isolirung des Argons aus Luft sowie aus den Gasen der Quelle von Maizières (Côte-d'Or) verwendet. Da das erwähnte Lithium Wasserstoff enthielt, so hat es Verfasser im luftleeren Raume mehrere Stunden bei einer Temperatur erhitzt, die etwas niedriger lag als der Punkt, bei dem gewöhnliches Glas erweicht. Läfst man zu solchem Lithium Stickstoff treten, so vermag auch das erkaltete Metall ohne Wärmezufuhr denselben zu absorbiren, in derselben Weise, wie Sauerstoff in der Kälte durch Phosphor absorbirt wird. Die Absorption ist im Uebrigen eine vollständige, da die charakteristischen Linien des Stickstoffs vollständig verschwinden. An der Luft überzieht sich das Lithium mit einer mattschwarzen Schicht, die für die Absorption des Stickstoffs hinderlich ist. Die Absorption ist daher um so rascher, je gröfser von vornherein die blanke Oberfläche des Lithiummetalls ist. *Tr.*

H. L. Wells und H. W. Foote. Ueber die Doppelfluoride von Cäsium und Zirkonium [2]). — Angeregt durch die Arbeit [3]) von Marignac über Zirkondoppelfluoride mit dem Ammonium, Natrium und Kalium haben die Verfasser versucht, die entsprechenden Cäsiumverbindungen darzustellen. Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung der einfachen Fluoride wurden einer peinlichen Reinigung unterzogen. Indem man nun die Lösungen dieser Fluoride in wechselnden Verhältnissen vermischte, erhielt man die Salze $2\,CsFl.ZrFl_4$, $CsFl.ZrFl_4.H_2O$ und $2\,CsFl.3\,ZrFl_4.2\,H_2O$, welche mit Ausnahme des letzteren wohl ausgebildete Krystalle zeigen, die sich unzersetzt umkrystallisiren lassen. Folgende Tabelle erläutert die bis jetzt bekannten Salze:

3 : 1-Reihe	2 : 1-Reihe	1 : 1-Reihe	2 : 3-Reihe
$3\,NH_4Fl.ZrFl_4$	$2\,NH_4Fl.ZrFl_4$		
$3\,KFl.ZrFl_4$	$2\,KFl.ZrFl_4$	$KFl.ZrFl_4.H_2O$	
	$2\,CsFl.ZrFl_4$	$CsFl.ZrFl_4.H_2O$	$2\,CsFl.ZrFl_4.2\,H_2O$

Ferner beschreibt Marignac noch Doppelsalze des Mangans, Cadmiums, Zinks, Kupfers, die alle einer 4:1-Reihe angehören.

[1]) Compt. rend. 121, 886—887. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 434—437. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 9, 257.

Das von ihm dargestellte $5NaFl.2ZrFl_4$ halten sie für ein Salz der Reihe 2:1, verunreinigt mit einer 3:1-Verbindung. *Tl.*

Antonio Curci. Experimentaluntersuchungen über die biologische Wirkung des Thalliums [1]). — Der Verfasser giebt in der Einleitung eine historische Uebersicht der Untersuchungen über die biologischen Wirkungen des Thalliums, welche zu den verschiedenen Ansichten geführt haben, das Thallium in Bezug auf seine giftigen Eigenschaften einmal an die Seite des Bleis und Quecksilbers, das andere Mal an die Seite des Kaliums zu stellen; er vermifst hauptsächlich aber die Beantwortung der in pharmakologischer Beziehung wichtigen Frage nach dem Sitz der Wirkung des Thalliums. In seinen zuerst 1887 unternommenen Versuchen durch Injection von Thallosulfat und -carbonat in die Lymphgefäfse von Fröschen beobachtet er zunächst eine Einwirkung auf das Herz, welches in Folge der Erhöhung des arteriellen Druckes rasch langsamer schlägt und bald stehen bleibt; erst später treten die Symptome der allgemeinen Depression als Folgen der gehemmten Blutcirculation ein. Zu denselben Resultaten gelangt er bei seinen Experimenten an Hunden, bei denen selbst nach vorangehender Lähmung des Herznerven und des vasomotorischen Systems durch Curarisirung das Thallium den Blutdruck vermehrt und den Puls verlangsamt. Die sphygmographische Linie ähnelt der von K, Rb, Cs und Na, nicht der von Pb und Hg, und zwar liefern Thalloverbindungen die gleichen Resultate, wie die Thalliverbindungen. Thallium wirkt also nur auf das Circulationssystem und vernichtet so die Herzthätigkeit durch Ueberfüllung mit Blut, während das Herznervensystem und das vasomotorische System als solche nicht angegriffen werden. Es kommen nur acute, nicht chronische Vergiftungen vor. *Tl.*

J. H. Pratt. Ueber Doppelhalogenverbindungen von Cäsium, Rubidium, Natrium und Lithium mit Thallium [2]). — Von früher sind bekannt vier Typen von Thalliumdoppelhaloiden mit Kalium und Ammonium:

3:1	2:1	3:2	1:1
$K_3TlCl_6.2H_2O$	$K_2TlCl_5.3H_2O$	$K_3Tl_2Cl_9.1^1/_2H_2O$	$KTlBr_4$
$(NH_4)_3TlCl_6.2H_2O$		$K_3Tl_2Br_9.1^1/_2H_2O$	$KTlJ_4.H_2O$
$(NH_4)_3TlCl_6$			$(NH_4)TlBr_4.5H_2O$
			$(NH_4)TlBr_4.2H_2O$
			$(NH_4)TlBr_4$
			$(NH_4)TlJ_4$

[1]) Ann. chim. farm. 21, 395—403, 441—449, 481—488. — [2]) Sill. Am. J. [3] 49, 397—404; Zeitschr. anorg. Chem. 9, 19.

Der Verfasser hat versucht, entsprechende Salze des Cäsiums, Rubidiums, Natriums und Lithiums darzustellen und berichtet über folgende:

3 : 1	2 : 1	3 : 2	1 : 1
$Cs_3TlCl_6 . H_2O$	Cs_2TlCl_5	$Cs_3Tl_2Cl_9$	$CsTlBr_4$
	$Cs_2TlCl_5 . H_2O$	$Cs_3Tl_2Br_9$	$CsTlJ_4$
$Rb_3TlCl_6 . H_2O$	$Rb_2TlCl_5 . H_2O$		$RbTlBr_4 . H_2O$
$Rb_3TlBr_6 . H_2O$			$RbTlJ_4 . 2H_2O$
$Na_3TlCl_6 . 12H_2O$			
$Li_3TlCl_6 . 8H_2O$			

Auch bei diesen neuen Salzen bestätigen sich die alten Erfahrungen: die Salze mit Alkalimetallen von geringerem Atomgewicht sind in Wasser leichter löslich, bilden gröfsere Krystalle und haben mehr Krystallwasser als die mit höherem Atomgewicht; die Leichtigkeit der Bildung, sowie die Zahl der Salze nimmt von den Jodiden zu den Chloriden zu; ferner bildet Cäsium die vollkommenste Reihe von Doppelsalzen. Die Darstellung sämmtlicher Salze geschah durch Vermischen der Haloidlösungen der Componenten. Die Bildung der Bromide und Jodide wurde durch Zusatz geringer Mengen freien Broms und Jods erleichtert. Die nach kurzer Zeit gebildeten Salze wurden mit Filtrirpapier abgetrocknet und an der Luft stehen gelassen, mit Ausnahme der Natrium- und Lithiumsalze, die gut verschlossen aufbewahrt werden mufsten. Analytisch wurde Thallium als Sulfür gefällt und als Oxydul gewogen, im Filtrate die Alkalimetalle als Sulfate bestimmt; in besonderen Proben wurden die Halogene als Silbersalze bestimmt. $Cs_3TlCl_6 . H_2O$ entsteht als weifser Niederschlag auf Zusatz von 0,25 g $TlCl_3$ zu 50 g CsCl, das entsprechende Rubidiumsalz auf Zusatz von 1,5 bis 25 g $TlCl_3$ zu 40 g RbCl . Cs_2TlCl_5 bildet sich auf Zusatz von 5 bis 8 g $TlCl_3$ zu 100 g concentrirter CsCl-Lösung, nimmt man aber 8 bis 15 g $TlCl_3$ auf 100 g CsCl in etwas verdünnterer Lösung, so entsteht das Salz $Cs_2TlCl_5 . H_2O$. Das Salz $Rb_2TlCl_5 . H_2O$ entsteht aus 1,25 bis 18 g RbCl und 30 g $TlCl_3$ in concentrirter Lösung. $Cs_3Tl_2Cl_9$ entsteht durch Vermischen der Lösungen der Componenten in weiteren Mengengrenzen. $Rb_3TlBr_6 . H_2O$ wird gebildet auf Zusatz von 1,5 bis 24 g $TlBr_3$ zu einer sehr concentrirten Lösung von 50 g RbBr in goldgelben Krystallen, $Cs_3Tl_2Br_9$ auf Zusatz von 1 bis 15 g $TlBr_3$ zu 50 g CsBr in gelblichrothen Krystallen. $CsTlBr_4$ entsteht aus 2 bis 10 g CsBr und 40 g $TlBr_3$, $RbTlBr_4 . H_2O$ aus 3 bis 24 g RbBr und 40 g $TlBr_3$, beide Salze sind blafsgelb. $CsTlJ_4$ und $RbTlJ_4 . 2H_2O$ entstehen aus Lösungen,

die grofse Ueberschüsse von beiden Componenten enthalten; beide sind von hochrother Farbe und werden durch Wasser zersetzt. $Na_3TlCl_6 . 12H_2O$ und $Li_3TlCl_6 . 8H_2O$ entstanden durch Vermischungen der sehr concentrirten Lösungen der Componenten; beide sind farblos und hygroskopisch. *Tl.*

J. A. Krenner. Lorandit, ein neues Thalliummineral[1]. — Der Lorandit krystallisirt nach dem monoklinen System ($a:b:c = 0{,}85339:1:0{,}66500$). Er bildet Tafeln oder kurze Säulen von cochenille- bis carmoisinrother Farbe und ist durchsichtig und biegsam wie Gyps. Beobachtet hat man die Formen (100), (001), (120), (540), (101), ($10\bar{1}$), (011), (111), ($11\bar{1}$), ($12\bar{1}$), (321), (545), ($52\bar{1}$), ($54\bar{1}$). Die Spaltbarkeit nach ($10\bar{1}$) ist ausgezeichnet, die nach (101) und (100) sehr gut. Die von Laczka ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

	S	Tl	As	
gefunden	19,02	59,51	21,47	(aus dem Verlust berechnet)
berechnet	18,67	59,46	21,87	

entspräche also der Formel $TlAsS_2$. Das Mineral findet sich als Seltenheit zu Allchar in Macedonien auf Realgar. *Tl.*

Magnesium.

Felix Oettel. Zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium[2]. — Bei den üblichen Verfahren der elektrolytischen Darstellung des Magnesiums wird dieses in Form von zahllosen Kugeln abgeschieden. Das Zusammenschmelzen der letzteren wird verhindert, weil dieselben mit einem, wenn auch nur minimalen Häutchen von Magnesiumoxyd überzogen sind. Letzteres entsteht bei der Elektrolyse durch Einwirkung des im Carnallit als Verunreinigung vorkommenden Magnesiumsulfats auf das metallische Magnesium nach der Gleichung: $MgSO_4 + Mg = 2MgO + SO_2$. Diese Reaction verläuft sehr langsam, geht in der Hauptsache nur an der Kathode vor sich und wiederholt sich bei jedem Nachschütten von frischem Salz. Die Einwirkung der feuchten Feuergase auf die Schmelze bildet eine weitere Quelle von Störungen und Verlusten. Carnallit, im offenen Porcellantiegel über der Gasflamme geschmolzen, stöfst dichte Nebel von Salzsäure aus, die Schmelze wird trübe, an der Kathode blitzen Flämmchen von Wasserstoff und man erhält wenig oder gar kein

[1] Chem. Centr. 66, I, 442; Mathem. u. naturw. Berichte aus Ungarn XII, 1895; Chem. News 71, 91. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 2, 394—396.

Metall. Bei niederer Schmelztemperatur scheint eine Verbindung $Mg<^{OH}_{Cl}$ existenzfähig zu sein, auf welche metallisches Magnesium unter Wasserstoffentwickelung einwirkt und welche andererseits elektrolytisch unter Abscheidung von Magnesiumoxyd zerlegt wird. Die Verunreinigung der Schmelze durch Eisenchlorid verursacht Stromverlust. Es muſs nach Obigem das im Rohmaterial vorhandene Magnesiumsulfat durch vorhergehende Reduction entfernt, die Schmelze vor Wasserdampf geschützt werden. Ein Zusatz von Fluſsspath wirkt sehr günstig auf das Zusammenschmelzen der Magnesiakugeln. Für Laboratoriumsversuche dient ein einfacher, sich an die Bunsen'sche Construction anlehnender Apparat. Behufs Verhütung der Einwirkung der Flammengase wird der Porcellantiegel durch Aufsetzen eines Asbestcylinders erhöht. Auch im gröſseren Maſsstabe wird eine Stromausbeute von 90 bis 95 Proc. erzielt. *Dz.*

W. Borchers. Apparate für den Hörsaal und das Versuchslaboratorium (Fortsetzung). Elektrolytische Abscheidung des Magnesiums aus Carnallit [1]). — Im Anschlusse an eine frühere Mittheilung bringt der Verfasser einige Angaben über die elektrolytische Abscheidung des Magnesiums aus Carnallit in dem schon beschriebenen Apparate. Während des Anwärmens des für die Schmelze bestimmten Tiegels wird der Carnallit in einem anderen Tiegel eingeschmolzen. Das Magnesium setzt sich während der Elektrolyse bei mäſsiger Rothgluth (700 bis 800°) in fortwährend wachsenden Kugeln an die Gefäſswandungen, während das Chlor entweicht. Es werden nur etwa 8 Volt Spannung gebraucht, die sich durch Vergröſserung der Anoden noch reduciren läſst. Hat sich eine entsprechende Menge Metall im Tiegel angesammelt, so wird die Stromzuleitung unterbrochen, der Deckel gehoben und Schmelze und Metall in einen flachen, trockenen Eisenblechkasten gegossen. Die erkaltete Schmelze wird zerklopft, das Metall ausgelöst. Zwecks Raffinirung wird das Rohmetall in geschmolzenen Carnallit eingetragen, bei gesteigerter Temperatur ausgesaigert und mittelst siebartig durchlochter Löffel, durch welche in Folge der groſsen Oberflächenspannung des Magnesiums dieses nicht, hingegen die Schmelze durchläuft, ausgeschöpft. In einem eisernen Tiegel werden die noch vorhandenen Schlackenreste nochmals ausgesaigert, und das Metall wird für die Weiterverarbeitung in Barren oder Stäbe gegossen. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 420.

Dioscoride Vitali. Ueber die Einwirkung von Magnesium auf die Lösungen von Metallsalzen und auf andere mineralische und organische Verbindungen [1]. — Bei der Einwirkung von Magnesium auf Lösungen von Ammoniumsalzen entwickelt sich Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Magnesiumdoppelsalzen. Nach Ansicht des Verfassers könnte dieser Vorgang durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$Mg + 2H_2O = MgH_2O_2 + H_2$$
$$MgH_2O_2 + 4NH_4Cl = (2NH_4Cl + MgCl_2) + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Auch aus der Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat entwickelt Magnesium Wasserstoff unter Bildung von Magnesiumchlorid und Hydroxylamin. Die Einwirkung des Magnesiums auf Quecksilbercyanid verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$Mg + 2H_2O = MgH_2O_2 + H_2$$
$$MgH_2O_2 + HgCy_2 = MgCy_2 + HgO + H_2O$$
$$HgO + H_2 = H_2O + Hg$$
$$HgCy_2 + H_2 = 2HCy + Hg.$$

Verfasser beabsichtigt diese Reaction zum Nachweis von Quecksilbercyanid in Vergiftungsfällen zu verwenden. Auch aus Sublimatlösung entwickelt Magnesium Wasserstoff, wobei Quecksilberoxyd, Mercurioxychlorid, Quecksilberoxydul und Quecksilber entstehen. Platin und Gold werden durch die von Magnesium hervorgerufene Wasserstoffentwickelung aus ihren Lösungen völlig niedergeschlagen, wenn auch nicht unmittelbar als Metalle. Der schwarze Niederschlag löst sich zum Theil in verdünnter Salzsäure, zum Theil nur in Königswasser. In einer Nickellösung färbt sich ein Magnesiumband langsam (Nickelhydroxyd), in einer Kobaltlösung in kurzer Zeit zuerst blau (basisches Kobaltsalz), dann schwarz (feinvertheiltes Kobalt); diese Reactionen können zur Unterscheidung von Kobalt- und Nickelsalzen dienen. Aus Eisenchloridlösung entwickelt Magnesium lebhaft Wasserstoff unter Bildung von Eisensubchlorid, Eisenoxyduloxyd und metallischem Eisen. Aus Kupfersulfatlösung wird unter Wasserstoffentwickelung ein basisches, blaues Kupfersalz und metallisches Kupfer niedergeschlagen. Bei der Einwirkung des Magnesiums auf Kaliumsalze entstehen unter Wasserstoffentwickelung Kaliumoxydhydrat neben Magnesium-Kaliumchlorid. — Aus Blei- und Silberlösungen werden die Metalle ohne Wasserstoffentwickelung niedergeschlagen. Palladiumlösung wird von Magnesium unter Wasserstoffentwickelung entfärbt; aus Lösungen von Arseniten wird neben Wasser-

---

[1] L'Orosi 18, 289—303; Ref: Chem. Centr. 67, I, 14—15.

stoff Arsenwasserstoff entwickelt, während metallisches Arsen sich abscheidet; bei Arseniaten besteht der Niederschlag aus Magnesiumarseniat. Aus Aluminiumlösungen wird unter Wasserstoffentwickelung Aluminiumhydroxyd ausgeschieden. Alkaloide werden aus ihren Lösungen durch Magnesium unter Wasserstoffentwickelung im krystallisirten Zustande niedergeschlagen. Ganz reines, kohlensäurefreies Wasser entwickelt mit Magnesium keinen Wasserstoff. Bei der Einwirkung von Magnesium auf eine Lösung von Jodsäure entsteht Anfangs eine Gelbfärbung, die später unter Bildung eines rothbraunen Niederschlages verschwindet. Die Lösung enthält dann Magnesiumjodid und Magnesiumjodat, der Niederschlag ist Magnesiumhypojodit, welches durch Wasser in Jodür und Hydroxyd zersetzt wird (?). Auch aus aromatischen Verbindungen von saurem Charakter entwickelt Magnesium Wasserstoff. *Dz.*

Hermann Fleck und Lewis L. Bassett. Reduction mit Magnesiumamalgam [1]). — Verfasser haben 2 proc. Magnesiumamalgam bereitet, indem sie die erforderliche Menge Quecksilber im hessischen Tiegel mit Magnesiumpulver im Gebläse erhitzten, bis ein zischendes Geräusch beginnt. Ist die Reaction einmal eingetreten, so geht sie von selbst weiter. Man wiederholt mit einer neuen Menge Magnesium das Ganze, bis man die erforderliche Menge zugegeben hat. Eine gleichmäfsige Masse erhält man, wenn man Quecksilber zum Sieden erhitzt und unter kräftigem Schütteln Magnesium in kleinen Mengen einträgt. Das Product ist eine silberweifse, krystallinische Masse, die Wasser unter grofser Energie und Wärmeentwickelung zersetzt. Verfasser haben mit diesem Amalgam Reductionsversuche an Blausäure, Benzonitril und Acetophenon ausgeführt. *Tr.*

H. Endemann. Ueber die Verwendung der als Nebenproduct bei der Darstellung von Kohlensäure aus Magnesit erhaltenen Magnesia [2]). — Seitdem griechischer Magnesit zum Zwecke der Herstellung von Kohlensäure bezogen wird, gewinnt die Frage der Verwendung der hierbei als Nebenproduct resultirenden Magnesia an Bedeutung. Die aus Magnesia und Magnesiumchlorid hergestellten Steine geben bei sonst grofser Festigkeit an Wasser nach und nach Chlormagnesium ab, werden dadurch porös, so dafs sie schnell zerstört werden. Auch zur Herstellung des sogenannten „leichten Magnesiumcarbonats", welches zusammen mit Asbest als Wärmeschutzmasse bei der Umkleidung von Dampfröhren Verwendung fand, kann man die Magnesia benutzen. Nach den ausgedehnten

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 789—791. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 127—129.

Versuchen des Verfassers kann man aus Magnesia sehr gut künstliche Steine herstellen, indem man dieselbe mit einer Lösung von saurem Ammonoxalat behandelt. Für 3 Thle. Magnesia genügen 2 Thle. einer 7,5 proc. Lösung dieses Salzes, selbst wenn man der Magnesia die vier- bis achtfache Menge Sand zusetzt; in letzterem Falle ist es nur nöthig, das Salz in verdünnterer Lösung zuzusetzen. Nur eine relativ geringe Menge Magnesia wird durch die angewendete Menge der Oxalsäure in das Oxalat verwandelt; das entstandene Magnesiumoxalat ist in Wasser unlöslich, was gegenüber der Löslichkeit des Magnesiumchlorids bei dem früheren Verfahren von Vortheil ist. Durch den Zusatz des sauren Oxalats wird wahrscheinlich die Bildung von Hydraten erleichtert. Da das Ausgangsproduct, die Magnesia, in grofsen Mengen als Nebenproduct bei der Kohlensäuregewinnung abfällt, so sind die Herstellungskosten dieser politurfähigen Steine sehr gering. Für die Herstellung des sogenannten „leichten Magnesiumcarbonats“ wird die feingepulverte Magnesia mit einer Lösung von Ammoncarbonat versetzt und bei einer Temperatur bis 70° längere Zeit digerirt. Bei ungenügender Menge an zugesetztem Wasser erhält man eine Mischung von wasserhaltigem, krystallisirtem Magnesiumcarbonat ($MgCO_3 + 5H_2O$) und Magnesia, zum Theil auch Magnesiahydrat. An Stelle von Ammoniumcarbonat könnte auch Natriumbicarbonat verwendet werden. In letzterem Falle empfiehlt sich das folgende Verhältnifs an verwendeten Materialien: 10 Thle. Magnesia, 32 Thle. Natriumbicarbonat und 250 Thle. Wasser. Ein Cubikzoll des so hergestellten Pulvers hat ein Gewicht von 3,2 g. *Dz.*

C. Kippenberger. Ueber die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung einzelner wasserlöslicher Salze auf die Carbonate der alkalischen Erden und auf Magnesiumcarbonat, nebst einer Bemerkung über Magnesia usta der Pharmakopöen [1]. — Bringt man Magnesiumsulfatlösung mit frisch gefälltem Magnesiumcarbonat zusammen, so geht mehr Carbonat in Lösung, als dies sonst der Fall ist, wenn nur Wasser einwirkt. Verfasser hat Versuche gemacht, die etwa entstehende Doppelverbindung zu isoliren. Durch Ausfrierenlassen gelang dies nicht und ein Eindampfen war ausgeschlossen, da schon bei 30° sich die Lösung unter Ausscheidung von Magnesiumcarbonat zersetzt. Bei freiwilligem Verdunsten und durch Ausfällen mit 90 proc. Alkohol wurden Krystalle erhalten, die Carbonat und Sulfat neben einander enthielten, aber

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 5, 245—257.

keine einheitliche Zusammensetzung zeigten. Eine Doppelverbindung entsteht also nicht. Die gröſsere Löslichkeit des Magnesiumcarbonats wird vielmehr auf hydrolytische Spaltungen in der Lösung zurückgeführt. Unter Mitwirkung des Wassers zerfällt $MgSO_4 + 2HOH$ in $Mg(OH)_2 + H_2SO_4$; die Schwefelsäure wirkt auf $3MgCO_3$ ein unter Bildung von Magnesiumsulfat und Magnesiumsesquicarbonat, $Mg_2H_2(CO_3)_3$. Das Magnesiumhydroxyd wird durch einen Theil der Schwefelsäure gelöst. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie erblickt Verfasser in dem Umstande, daſs Magnesiumsulfat auch das Magnesiumhydroxyd in geringer Menge auflöst. Daſs aus dem Hydroxyd und dem Sesquicarbonat kein Bicarbonat entsteht, wird durch die leichte Dissociationsfähigkeit des Sesquicarbonats, durch die Einwirkung des Sulfats auf das Hydroxyd und die Massenwirkung des Monocarbonats erklärt. Der Umstand, daſs Magnesiumsulfat etwas Hydroxyd löst, legt die Frage nach der Existenz eines löslichen basischen Magnesiumsulfats nahe, die jedoch im verneinenden Sinne beantwortet wird, weil die Löslichkeit des Hydroxyds eine verschiedene bei verschiedener Concentration des Sulfats ist, aber auch im Verhältniſs zum Sulfat eine so geringe ist, daſs sich keine für basische Salze zutreffenden Zahlenverhältnisse ergeben. Wie Magnesiumsulfat und -chlorid verhalten sich die Chloride, Sulfate, Nitrate und Monocarbonate der Alkalien gegenüber dem Magnesiumcarbonat; auch hier entstehen keine Doppelverbindungen, sondern es finden ähnliche Spaltungen wie bei der Einwirkung des Sulfats statt. Calcium-, Baryum- und Strontiumcarbonat verhalten sich nicht wie Magnesiumcarbonat gegenüber den löslichen Alkalisalzen; sie setzen sich direct mit ihnen um, was einmal aus der Nichtexistenz der Sesquicarbonate zu schlieſsen ist, dann aber auch aus dem Umstande hervorgeht, daſs Bicarbonat neben dem Hydroxyd der Alkalien nicht bestehen kann. Alkalibicarbonate wirken auf Magnesiumcarbonat unter Bildung einer Doppelverbindung der Sesquicarbonate von Alkali und Magnesium ein. Bedingung für die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in allen Fällen ist, daſs es in fein vertheiltem Zustande zur Anwendung gelangt. Verfasser bespricht dann unter Bezugnahme auf frühere Veröffentlichungen die Darstellung des hydroxydfreien krystallisirten Magnesiumcarbonats und ferner das pharmaceutische Präparat Magnesia usta. Dasselbe nimmt allmählich Kohlensäure auf; es ist deshalb die von den meisten Pharmakopöen aufgestellte Forderung, daſs dasselbe keine oder nur geringe Mengen Kohlensäure enthalten soll, eine zu scharfe. *Smdt.*

Frederik T. B. Dupré. Herstellung einer Metalle nicht angreifenden Chlormagnesiumlauge [1]). — Ein Zusatz von Borax zu der als Druckfortpflanzungsflüssigkeit für hydraulische Pressen u. s. w. dienenden Chlormagnesiumlauge verhindert die Einwirkung der Lauge auf das Metall. Durch einen etwa 10 proc. Zusatz von Glycerin zu der Chlormagnesiumboraxlauge erhält man ein Schmiermittel. *Op.*

A. Duboin. Ueber eine synthetische Darstellung von Fluoriden und Silicaten des Magnesiums [2]). — Nach einem dem früher [3]) zur Herstellung krystallisirter Doppelfluoride des Aluminiums in Anwendung gebrachten, ähnlichen Verfahren gelang es dem Verfasser, ein Magnesium-Kaliumfluorid von der Formel $MgFl_2 . KFl$ als ein in quadratischen Prismen krystallisirtes Product zu erhalten. Fluorkalium wird in einem Platintiegel auf lebhafte Rothgluth erhitzt und in die geschmolzene Masse portionenweise calcinirte Magnesia eingetragen. Das erhaltene Product wird von Schwefelsäure angegriffen und zwecks Analyse auf diese Weise aufgeschlossen. Wird bei der Darstellung wenig Magnesia angewendet, so erhält man das oben erwähnte Product; bei gröſserem Magnesiazusatze entsteht daneben auch die Verbindung $MgFl_2 . 2KFl$. Analoge, ebenfalls krystallisirte Producte, in welchen das Fluor theilweise durch Chlor ersetzt ist, erhält man, indem man die erhaltenen Doppelfluoride mit Chlorkalium zusammenschmilzt. — Ein schon krystallisirtes Product von der Formel $MgO . K_2O . 3SiO_2$ wird erhalten, wenn man in geschmolzenes Fluorkalium 1 Thl. Magnesia und 4 Thle. Kieselsäure einträgt, nach erfolgter Aufschlieſsung erkalten läſst und nun durch 72 Stunden die erhaltene Schmelze mit Chlorkalium auf Rothgluth erhitzt. Neben dem angegebenen Doppelsilicat, das als Salz des Kieselsäurehydrats, $3SiO_2$, $2H_2O$, aufgefaſst werden kann und von Säuren leicht angegriffen wird, entsteht noch ein specifisch leichteres, ebenfalls krystallisirtes Product, das in zu geringer Menge erhalten wurde, um eine vollständige Analyse davon zu gestatten. *Dz.*

Beryllium.

W. Borchers. Apparate und Arbeitsmethoden für den Hörsaal und das Versuchslaboratorium [4]). — *Abscheidungsmethoden des Lithiums und Berylliums.* Die Abscheidung des Lithiums

---

[1]) D. R.-P. Nr. 84144. — [2]) Compt. rend. 120, 678—681. — [3]) Daselbst 114, 1363. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 39—42.

erfolgt unter fast gleichen Bedingungen und in demselben Apparate wie die des Magnesiums. Beim Ausgiefsen der Schmelze ist der Metallverlust ein gröfserer als bei der Herstellung von Magnesium; will man die Masse im Tiegel erkalten lassen, so mufs die Form des letzteren eine conische sein. Das erhaltene Metall ist absolut frei von Alkali- und Erdalkalimetall. Für die Herstellung des Berylliums empfiehlt sich die Anwendung von reinem Berylliumchlorid nicht, da dasselbe im geschmolzenen Zustande zu den Nichtleitern gehören soll. Die Lösung des Chlorids wird unter Zusatz von Alkalichloriden (auch Erdalkalichloriden mit Ausnahme von Magnesium- und Calciumchlorid) und Salmiak zur Trockne verdampft. Der Schmelzpunkt des Metalls soll während der Elektrolyse möglichst wenig überschritten werden, da das Metall sich sonst mit Eisen legirt. Die Schmelzgefäfse sind aus gutem Schmiedeeisen hergestellt. *Apparat zur Elektrolyse elektrothermisch geschmolzener Substanzen.* Der ursprüngliche Héroultapparat ist für Rein-Aluminium-Gewinnung nicht tauglich, da die Kohlenkathoden in Folge der sich bis in die Poren erstreckenden Metallabscheidung gesprengt werden und sowohl Elektrolyt wie Metall verunreinigen. In dem genau beschriebenen und abgebildeten Apparate bildet die Kathode eine kleine Stahlplatte, welche durch ein zum Kühlen eingerichtetes Kupferrohr unter Vermittelung einer Klammer mit der Stromleitung verbunden ist; durch den Deckel ragt die Kohlenanode in den Tiegel. Der Apparat eignet sich zur Vorführung der Aluminiumgewinnung und kann auch für Versuchszwecke zur Herstellung anderer Metalle und Legirungen dienen. Die abzuscheidenden Metalle müssen schwerer als der Elektrolyt sein, und ihr Schmelzpunkt soll nicht über 1000° liegen. Der Apparat gestattet die Verwendung von Strömen von 150 Amp. und darüber. *Dz.*

H. N. Warren. Die Darstellung und technische Reinigung des Berylliums [1]. — Eine gröfsere Menge metallischen Berylliums wurde zwecks Herstellung von Schmuckgegenständen aus Smaragdpulver und geringwerthigen Steinen hergestellt. Es wurde das feingepulverte Material mit der vierfachen Menge Soda bei sehr hoher Temperatur drei Stunden lang geschmolzen und die Schmelze hierauf in quadratische Tafeln gegossen. Diese wurden zuerst mit gespanntem Wasserdampf behandelt, hierauf mit Salzsäure in Lösung gebracht. Nachdem die Kieselsäure unlöslich gemacht und filtrirt worden war, wurden Eisen und Chrom nach der

[1]) Chem. News 72, 310—311.

Acetatmethode entfernt und mittelst Sodalösung Thonerde und Beryllerde abgeschieden. Die zuletzt erhaltenen Oxyde wurden durch Behandlung mit schwefliger Säure in Lösung gebracht, aus welcher beim Kochen die Thonerde in gut auswaschbarer Form ausgeschieden wurde. Ebenso wurde das Berylliumcarbonat erhalten, wenn man das so erhaltene Filtrat mit Ammoncarbonat versetzte. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Lampenrufs bei Luftabschlufs geglüht und durch darauf folgendes, bei starker Rothgluth in Retorten vorgenommenes Erhitzen im Bromstrome in Berylliumbromid verwandelt, welches überdestillirte. Das metallische Beryllium wurde nun aus dem Bromid durch einen Strom von 12 Volt und 8 Amp. abgeschieden und ging nach seiner Verarbeitung in die gewünschten Gegenstände in den Besitz des Emirs von Afghanistan über. *Dz.*

Edward Hart. Notiz über die Reinigung von Beryllsalzen [1]. — Bei der Abscheidung der Thonerde und der Beryllerde durch Ammoncarbonat erhält man unbefriedigende Resultate, da auch Thonerde zum Theil in Lösung bleibt. Ebenso wird durch Chlorammoniumlösung neben Beryllium Thonerde in Lösung gebracht. Um eine Trennung der beiden Oxyde bequem durchzuführen, wird das betreffende Material (Beryll) mit Kalium-Natriumcarbonat aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze gepulvert, mit Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure versetzt und die Kieselsäure abgeschieden. Die resultirende Sulfatlösung wird concentrirt und mit Kaliumsulfat im Ueberschufs versetzt. Der gröfste Theil der Thonerde scheidet sich hierbei als Alaun ab und kann durch Umkrystallisation gereinigt werden. Die Mutterlaugen werden nach der Oxydation des vorhandenen Eisens mittelst Kaliumchlorat durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat von Eisenoxyd und Thonerde befreit. Der Zusatz von Natriumcarbonat erfolgt so lange, als die Lösung noch nach dem Kochen eine gelbe Farbe aufweist. Nach der Filtration des Niederschlages wird im Filtrate die Beryllerde durch weiteren Zusatz von Natriumcarbonat ausgefällt; dieselbe ist in Salzsäure, sowie in Ammoncarbonat und in Kalilauge löslich, giebt mit Ferrocyankalium keine Bläuung. Aus der Lösung in Ammoniumcarbonat fällt mit Ammoniumoxalat kein Niederschlag aus. *Dz.*

P. Lebeau. Ueber die Verarbeitung des Smaragds und die Darstellung reiner Beryllerde [2]. — 5 bis 6 kg eines Gemisches von 1 Thl. Smaragd und 2 Thln. Fluorcalcium werden geschmolzen

[1] Amer. Chem. Soc. J. 17, 604—605. — [2] Compt. rend. 121, 641—643.

und die geschmolzene Masse in Wasser gegossen. Man erhält so eine leicht zu pulverisirende Masse, die von Schwefelsäure lebhaft zersetzt wird. Nach der Verflüchtigung der Kieselsäure erhitzt man auf dem Sandbade, bis Schwefelsäure entweicht. Beim Eintragen in Wasser gehen dann Aluminium, Beryllium und Eisen in Lösung, während der Kalk zurückbleibt. Man neutralisirt nach dem Concentriren theilweise mit Kaliumcarbonat und filtrirt nach dem Abkühlen vom Alaun ab. Die Mutterlaugen werden mit Ammoniak und Ammoncarbonat versetzt und unter Umrühren mehrere Tage sich selbst überlassen. Die filtrirte Lösung enthält dann ein unreines Ammoniumberylliumcarbonat. Mit demselben Vortheil kann man auch den gröfsten Theil der Kieselsäure im elektrischen Ofen verflüchtigen. Man erhält dann ein basisches Silicat, das leicht durch Säuren angreifbar ist und wie oben behandelt wird. Zur Reinigung wird das Beryllammoniumcarbonat in Salpetersäure gelöst und das Eisen mit wenig Ferrocyankalium ausgefällt. Um die letzten Spuren von Aluminium zu entfernen, bedient man sich der Thatsache, dafs das gefällte Hydrat nach einiger Zeit in Ammoncarbonat unlöslich wird. Man läfst also die mit Ammon gefällte Lösung mehrere Tage stehen und löst dann in Ammoncarbonat das Beryllium auf. Die filtrirte Lösung wird aufgekocht und der Niederschlag in Salpetersäure gelöst. Das Nitrat wird calcinirt und erwies sich auch spectralanalytisch als rein. *Mr.*

Maurice Prud'homme. Ueber die Berylliumbeize [1]). — Der Kalkzusatz zur Chromaluminium- und Eisenbeize ist unbedingt nothwendig, da diese Sesquioxyde schwach sauer reagiren und sich nicht mit dem o-Dioxyketon absättigen. Nach dem Aviviren ist beim Aluminium das Verhältnifs so, dafs auf $2 Al_2O_3$ $3 CaO$ und 3 Alizarin kommen. Dagegen bleibt die Lackbildung bei den Protoxyden auch ohne Zusatz von Kalk dieselbe und dieses giebt dem Verfasser zur folgenden Regel Anlafs: Jede Beize, die sich in reinem Wasser mit einem Oxyketonfarbstoff sättigt, sättigt sich auch damit bei Gegenwart von Kalk, falls dieser nicht selbst einen unzersetzbaren oder unlöslichen Lack bildet. Betrachtet man von diesem Standpunkte aus das Beryllium, so findet man, dafs es in seiner Beizenwirkung sich den Protoxyden anschliefst. Es liefert einen violettrothen Lack. *Mr.*

P. Lebeau. Ueber ein Carbid des Berylliums [2]). — Dieses Carbid wurde durch Erhitzen eines innigen Gemisches von reiner

---

[1]) Bull. soc. chim. 13, 509—511; Monit. scientif. [4] 9, 411. — [2]) Compt. rend. 121, 496—499.

Beryllerde mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen bei Anwendung eines Stromes auf 950 Amp., 40 Volt. Es bildet gelbbraune, durchscheinende, mikroskopische Krystalle, welche leicht den Quarz ritzen und das spec. Gew. 1,9 besitzen. — Im chemischen Verhalten ist es dem Aluminiumcarbid sehr ähnlich; bei dunkler Rothgluth wird es von Chlor leicht angegriffen, indem Berylliumchlorid, amorpher Kohlenstoff und Graphit entstehen; Brom wirkt bei etwas höherer Temperatur; Jod ist bei ca. 800° ohne Einwirkung. Mit Wasser reagirt das Carbid unter Bildung von Methan und Berylliumhydroxyd; diese Reaction geht mit reinem Wasser langsam von statten, rasch dagegen mit concentrirter, heifser Kali- oder Natronlauge, weil dabei Berylliumhydroxyd in Lösung geht. Nach dem erwähnten Verhalten und nach der Analyse giebt Verfasser dem Berylliumcarbid die Formel Be_4C_3 und betrachtet Berylliumoxyd als ein Sesquioxyd Be_2O_3 analog Al_2O_3. *Cr.*

Louis Henry. Bemerkungen über Berylliumcarbid [1]. — Durch die Untersuchungen von P. Lebeau [2]) über dieses Carbid veranlafst, wendet Verfasser sich gegen die Folgerung, welche der letztgenannte Chemiker aus dem Umstande gezogen hat, dafs dem Beryllium das Atomgewicht beinahe 14 zukäme, weil sein Carbid mit Wasser in ähnlicher Weise wie Aluminiumcarbid Sumpfgas liefert und daher die Zusammensetzung B_4C_3 besitzt. Verfasser zeigt die Unhaltbarkeit dieser Vermuthung. Das Atomgewicht des Berylliums ist durch wohlbegründete und exact ausgeführte Versuche zu 9,1 festgestellt worden; das Metall ist demnach divalent und die Formel des Berylliumcarbids mufs durch Be_2C repräsentirt werden; diese Formel ist auch mit den Analysenresultaten von Lebeau in guter Uebereinstimmung. *Cr.*

Calcium.

Ed. Donath. Beiträge zur Kenntnifs des Luftmörtels [3]. — Ueber das Steinhartwerden des Mörtels im Laufe einer langen Zeitperiode sind die Ansichten insofern noch getheilt, indem einerseits auch eine Silicatbildung in Folge der Einwirkung des Kalkes auf den Quarzsand angenommen wird, welche Ansicht von Anderen nicht getheilt wird. Verfasser hat nun, um die Frage der Silicatbildung zu entscheiden, eine Reihe von alten Mörtelproben auf

[1]) Compt. rend. 121, 600—601; Belg. Acad. Bull. [3] 30, 460—465. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 14—19.

ihren Gehalt an löslicher Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und Kohlensäure geprüft. Aus den Analysen ergiebt sich, dafs in den meisten Fällen der Gehalt an löslicher Kieselsäure nicht viel höher war, als man ihn bei Mörteln von geringem Alter wahrnimmt. Da nun nach Petzhold Kalkhydrat direct auf Quarzsand unter Bildung von Kalksilicat einwirken soll und dann zur Bildung löslicher Kieselsäure Veranlassung giebt, so hat Verfasser auch diese Frage experimentell geprüft und gefunden, dafs die Menge der löslichen Kieselsäure nach einer gewissen Erhärtungszeit nicht gröfser ist als die Menge der in den angewandten Materialien enthaltenen löslichen Kieselsäure. Absolut reiner Quarzsand wird daher auch mit Aetzkalk auch nach sehr langer Zeit keine chemische Veränderung eingehen und demnach auch keine Ueberführung in lösliche Kieselsäure erfahren. Verfasser zeigt nun, dafs der Bausand bereits lösliche Kieselsäure enthält; es sei daher die Wahl des Sandes wesentlich. Ein krystallisirter zerstofsener Feldspath wird, wie auch Gottgetreu schon hervorgehoben hat, den besten Bausand abgeben. So manche Verschiedenheiten in den Eigenschaften und dem Verhalten des Luftmörtels dürften wohl auf die Verschiedenheit der mineralogisch- oder geognostisch-chemischen Beschaffenheit und den Grad der Verwitterung des als Sand Bezeichneten zurückzuführen sein. Zum Schlufs spricht sich Verfasser noch über die Wirkung des Mörtels aus, mit den Mauerziegeln selbst in eine sehr feste Verbindung einzugehen, und vergleicht den Vorgang mit der Fixirung eines im status nascens entstehenden, dabei unlöslich werdenden Farbstoffs durch die Faser. *Tr.*

Carl Böttinger. Zur Mörtelanalyse[1]). — Durch die Untersuchung von Mörteln will Verfasser bis zu einem gewissen Grade Anhaltspunkte darüber gewinnen, ob der betreffende Bau einen zeitlich einheitlichen Charakter besitzt. Die Untersuchung erstreckte sich in zwei Fällen, betreffend Mörtel aus der Umfassungsmauer der Burg Otzberg und einer alten Mauer des benachbarten Städtchens Hering, auf eine mechanische Trennung der feineren von den gröberen Bestandtheilen, sowie die Bestimmung des in Salzsäure löslichen Theiles. Aus den hierbei gewonnenen Resultaten wird geschlossen, dafs die beiden Bauten zu ganz verschiedenen Zeiten erbaut worden sein müssen. In ähnlicher Weise wurden auch Mörtel von Bauten der Burg Frankenstein bei Darmstadt untersucht. *Dz.*

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 1044.

H. Gaskell, V. C. Driffield, A. Carey u. F. W. Wright. Verbesserungen in der Darstellung von Chlorkalk[1]. — Es ist zweckmäfsig, dafs das zur Chlorkalkbereitung zu verwendende Chlor gekühlt und getrocknet wird. Für letzteren Zweck leitet man das Chlor durch Koksthürme, in welchen concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung herabrieselt. *Op.*

P. Schoop. Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen[2]. — Im Gegensatz zu den Lösungen des Chlorkaliums, die sich glatt und sicher elektrolytisch zerlegen lassen, zeigen Kochsalzlösungen ein bedeutend complicirteres Verhalten. Die bei der Kochsalzelektrolyse erhaltene alkalische Lauge oder Kathodenflüssigkeit ist ziemlich verdünnt; die bedeutenden Kosten des Eindampfens dieser Laugen bilden zum Theil die Ursache dafür, dafs das elektrolytisch gewonnene Aetznatron noch nicht concurrenzfähig im Handel auftritt. Soll Soda das Endproduct sein, so fällt die Abdampfarbeit gröfstentheils weg, indem das beim Einleiten von Kohlensäure in die Kathodenflüssigkeit erhaltene Natriumbicarbonat durch Auskrystallisiren gewonnen werden kann. Die gewonnene Soda hat aber nur den halben Handelswerth wie das entsprechende Aetznatron. Während elektrolytischer Chlorkalk keinen Vorzug vor anderem Chlorkalk aufweist, ist es erwiesen, dafs frisch hergestellte elektrolytische Bleichflüssigkeiten ungleich energischer auf Farbstoffe aller Art wirken als Chlorkalklösungen von gleichem Gehalt an wirksamem Chlor, was aus an Jutegarn mit elektrolysirten Chlorcalciumlösungen vorgenommenen vergleichenden Bleichversuchen geschlossen werden kann. Es wird dadurch die Annahme nahe gelegt, dafs sich bei der Elektrolyse eine Verbindung mit labilerem Gleichgewichte, mit energischerer Oxydationswirkung bildet, als es die in wässeriger Chlorkalklösung vorhandene wirksame Substanz ist. Je geringer die Stromdichte bei der Elektrolyse, desto unbeständiger zeigten sich die erhaltenen Bleichlösungen. Nach dem Hermite'schen Verfahren wird eine 5proc. Chlormagnesiumlösung als Elektrolyt verwendet, welche durch Zusatz von etwas gefälltem Magnesiumhydrat annähernd neutral gehalten wird. Ein Nachtheil des angewendeten Apparates liegt darin, dafs die Bildung einer Kruste von Magnesiahydrat an den Zinkscheiben nicht ganz verhindert wird, wodurch der Widerstand des Zersetzungsgefäfses langsam steigt. Bei den mit Chlorcalciumlösungen angestellten Versuchen wurde festgestellt, dafs

[1] Engl. Pat. Nr. 25023; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 1196. — [2] Zeitschr. Elektrochem. **2**, 209—214, 227—231.

Platin-Iridiumblech gewisse Vorzüge in Bezug auf Beständigkeit aufweist. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde ein Theil der elektrolysirten Flüssigkeit mit Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit *n*/10-Thiosulfat titrirt (es fehlt die Angabe, ob hierbei überhaupt und was für ein Säurezusatz erfolgte. D. Ref.); ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde zu Bleichzwecken verwendet. Aus den Versuchen geht hervor, dafs die Ausbeute an wirksamem Chlor bei gröfserer Stromdichte geringer wird. Bei einer Stromdichte von ca. 42 Amp. pro Quadratmeter Anodenfläche betrug die Ausbeute ca. 82 Proc.; bei einer Stromdichte von ca. 150 Amp. war die Ausbeute ca. 48 Proc. Bei sämmtlichen Versuchen wurde das Auftreten von freiem Chlor nicht bemerkt. Wurde indessen die Chlorcalciumlösung auch nur schwach angesäuert, so trat bei der Elektrolyse der Geruch des Chlors auf. Auch bei der durchgeführten Elektrolyse von 3proc. Kochsalzlösungen zeigte sich bei zunehmender Stromdichte eine Abnahme der Ausbeute. Bei der Betrachtung der Elektrolyse von Gemischen von Salzlösungen während des Einflusses von Zusätzen bei einheitlichen Lösungen kann man den Begriff „Katalyse" wohl anwenden. Es könnte aber immerhin durch die Zusätze auch eine Verzögerung der Reactionsgeschwindigkeit eintreten. *Dz.*

Ferdinand Roques. Ueber ein Alkoholat des Calciumbromids [1]). — Wird geschmolzenes und noch warm gepulvertes Calciumbromid in einem Kolben mit absolutem Alkohol verrührt, so entsteht unter Wärmeentwickelung das Alkoholat unter Abscheidung einer geringen Menge Kalk. Letztere wird durch Filtration, welche unter möglichster Fernhaltung der atmosphärischen Feuchtigkeit vorgenommen wird, von der Lösung getrennt. Bei langsamer Verdunstung der letzteren entstehen Krystalle von sehr grofsen Dimensionen, welche von der Mutterlauge befreit und mit Fliefspapier getrocknet werden. Nach der Analyse entsprechen die Krystalle der Formel $CaBr_2 . 3C_2H_6O$. Es sind leicht zerbrechliche, dem rhombischen System angehörende Krystalle. Beim Erhitzen derselben tritt eine Zersetzung ein nach der Gleichung $CaBr_2 + C_2H_6O = CaO + C_2H_5Br + HBr$. Ihrer Zusammensetzung nach erinnert die Verbindung an die von Heindl [2]) dargestellte entsprechende Chloridverbindung, welcher die Formel $CaCl_2 . 3C_2H_6O$ zukommt. *Dz.*

Potylitzin. Ueber die Structur des Calciumsulfats und seiner Hydrate [3]). — Das gewöhnliche Hydrat $CaSO_4 . 2H_2O$ giebt

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 301—303. — [2]) JB. f. 1881, S. 211. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 265—270.

leicht $1^1/_2$ Mol. Wasser ab; das so gebildete Hydrat $(CaSO_4)_2 . H_2O$ geht erst beim Erhitzen auf 160° in das Anhydrid über. Dieses Anhydrid nennt der Verfasser die Form α; mit Wasser vermengt erstarrt es bald zu einem Brei. Wird aber das entwässerte Salz längere Zeit bis 350° erhitzt, so folgt die Modification β, welche schwer Wasser aufnimmt und dem Anhydrit ähnlich ist. Dabei steigt das specifische Gewicht von 2,5 bis 2,98. Der Verfasser betrachtet diese Form als ein Polymeres der ersten, die durch Wärmeabgabe entsteht und somit eine inactivere Modification vorstellt. Er schätzt die Wärmeabgabe auf 5,6 Cal. (aus der Differenz der Neutralisationswärmen von $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ mit H_2SO_4). Verfasser läfst einige Structurformeln folgen, wonach er den Gyps als $S^{VI}O_2Ca(OH)_4$, das Hydrat mit $^1/_2$ Mol. Wasser als ein Doppelmolekül, das am O gebunden ist, betrachtet:

$$O<\begin{matrix} SO_3CaOH \\ SO_3CaOH \end{matrix}.$$

Das Anhydrid α hat die Structur:

$$O<\begin{matrix} SO_3Ca \\ SO_3Ca \end{matrix}>O.$$

Die Modification β entsteht durch Verbindung zweier Molekeln, so dafs ihre Formel $(Ca_2S_2O_8)_2$ ist. *Tit.*

L. Vaudin. Ueber das Kalkphosphat der Milch[1]). — Es werden die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, welche feststellte, unter welchen Bedingungen das Kalkphosphat in der Milch enthalten ist. Die Citronensäure, welche lösend auf das Kalkphosphat einwirken könnte, wurde aus der Milch als Bleisalz isolirt, dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die mittelst Aether extrahirte freie Säure durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt, Acidität, specifisches Drehungsvermögen und durch die Salze identificirt. Der Gehalt an Citronensäure in der Milch ist bei verschiedenen Thieren verschieden, steht aber im Zusammenhange mit dem jeweiligen Gehalte an Phosphat. Wird nach einer angegebenen Arbeitsweise das basische Kalkphosphat aus der Milch isolirt, so nimmt hierbei die Acidität der restirenden Flüssigkeit zu. Es wurden Lösungen hergestellt, welche die in der Milch vorkommenden Salze enthielten; behufs Lösung des Kalkphosphats mufste nun Citronensäure in bestimmter Menge zugesetzt werden. Mit Rücksicht auf die Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösungen wurden auch Versuche angestellt, um einen eventuellen Einflufs

---

[1]) Bull. soc. chim. 13, 469—471.

des Milchzuckers festzustellen. Aus den angestellten Untersuchungen wurden folgende Schlufsfolgerungen gezogen: Die Milch enthält Citronensäure als Alkalisalz, welches dazu beiträgt, das vorhandene Kalkphosphat in Lösung zu halten. Hierbei spielt der Milchzucker in Gegenwart der citronensauren Salze eine wichtige Rolle, indem derselbe die Löslichkeit des Kalkphosphats erhöht. Durch jedweden Einflufs, welcher das molekulare Verhältnifs der in der Milch gelösten Salze stört, wird der Kalk als Tricalciumphosphat gefällt mit Ausnahme jenes Kalkes, der als Citrat vorhanden ist. *Dz.*

C. Chabrié. Betrachtungen über die chemischen Vorgänge bei der Knochenbildung[1]). — In einigen früher gemachten Mittheilungen hat der Verfasser festgestellt, dafs bei der Umwandlung der Grundsubstanz der Knorpeln in diejenige der Knochensubstanz eine Substitution der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe und gleichzeitig eine Oxydation stattfindet. Im Laboratorium ist diese Substitution durch Einwirkung von Ammoniaksalzen durchführbar; im Organismus scheint sich dieselbe durch Vermittelung des Harnstoffs zu vollziehen, der in den Zellen leicht in Ammoniaksalze übergeht. Das Blut, welches den Harnstoff den Knochen zuführt, spielt jedenfalls eine Rolle bei den chemischen Reactionen, die bei der Verkalkung der Knorpelsubstanz vor sich gehen. Es weisen darauf die Beobachtungen über Blutgefäfse in den knochenbildenden Knorpeln und in den Knochen hin. Das aus dem Harnstoffe entstehende Ammoniumcarbonat zerstört die Blutkörperchen, wobei Lecithin entsteht. Dieses letztere ist vermöge seiner Natur als schwache Base befähigt, sich mit Kohlensäure zu vereinigen und Calciumcarbonat und Calciumphosphat, die durch Kohlensäure in Lösung gehalten werden, zur Ausscheidung zu bringen, was Verfasser experimentell nachgewiesen hat. Auf diese Weise führt das Lecithin die Verkalkung herbei und ist eine der hauptsächlichsten Ursachen für dieselbe. Bei Gegenwart von Milchsäure, welche die Carbonate und Phosphate des Kalks löst, wird der Verkalkungsprocefs gestört. Auch das Lecithin wird hierbei angegriffen unter Bildung von Fettsäuren, deren Vorkommen bei gewissen pathologischen Zuständen hierauf zurückzuführen ist; ein grofser Theil des Kalkes in diesen Knochen ist durch Magnesia ersetzt. *Dz.*

Charles Dépéret. Ueber die quaternären Phosphorite der Gegend von Uzès[2]). — Das Vorkommen dieser Phosphorite wird

---

[1]) Compt. rend. 120, 1226—1228. — [2]) Daselbst, S. 119—121.

mit anderen bekannten in Vergleich gezogen und aus den gefundenen Resten der Fauna Schlüsse auf das Alter des Phosphoritlagers gezogen. *Dz.*

Ad. Carnot. Ueber die Zusammensetzung von Krystallen in Schlacken, die bei der Entphosphorung von Eisen erhalten werden [1]) — In den beim Thomas-Gilchristprocefs erhaltenen, sehr basischen Schlacken wurden mehrere Arten von Krystallen, die bei der hohen Temperatur sich gebildet hatten, zum ersten Male im Jahre 1883 beobachtet, von Ad. Richard krystallographisch untersucht und nach der durchgeführten Analyse vom Verfasser als eine Verbindung von Phosphorsäure, Kieselsäure mit Basen (hauptsächlich Kalk) erkannt, welche der Formel $P_2O_5 . SiO_2 . 5CaO$ entspricht und die mit dem Namen Calciumsilicophosphat bezeichnet wurde. Ebenfalls im genannten Jahre beobachtete Hilgenstock [2]) in noch basischeren Schlacken in dem Werke von Hörde (Westfalen) je nach der Dicke farblose oder schwach braun gefärbte Krystalle, welche dem rhombischen Systeme angehörten und einem vierbasischen Kalkphosphat von der Formel $P_2O_5 . 4CaO$ entsprechend zusammengesetzt waren. Die vom Verfasser, sowie von Stead und Ridsdale vorgenommenen Analysen von in solchen Schlacken in Kladno (Böhmen) bezw. Middlesborough (England) gefundenen rechtwinkligen Tafeln gaben, abgesehen von den in geringer Menge vorhandenen anderweitigen Bestandtheilen, übereinstimmend die Zusammensetzung eines vierbasischen Kalkphosphats der obigen Formel. Die von verschiedenen Autoren vorgenommenen Analysen von in Schlacken gefundenen braunen oder farblosen Nadeln ergaben eine Zusammensetzung, die sich der des vierbasischen Kalkphosphats näherte, wobei aber die gefundenen Mengen an Kieselsäure, sowie der verschiedenen Metalloxyde nicht vernachlässigt werden konnten, also die Aufstellung einer einfachen Formel nicht gestatteten. Von Stead und Ridsdale untersuchte schwarze Nadeln deuten darauf hin, dafs diese hauptsächlich aus Calciumferrit und Aluminat bestehen. Während nun Verfasser bei seiner Zeit untersuchten blauen Nadeln zu der Formel $P_2O_5 . SiO_2 . 5CaO$ gelangte, die man auch event. $P_2O_5 . 3CaO + SiO_2 . 2CaO$ schreiben konnte, schlug Hilgenstock auf der seinerzeitigen Auffindung des Phosphats mit 4 Mol. Kalk basirend die Formel $P_2O_5 . 4CaO + SiO_2 . CaO$ vor, macht also an Stelle der Verbindung eines neutralen Kalkphosphats und eines neutralen Kalksilicats die Annahme von der

[1]) Ann. min. [9] 8, 300—310. — [2]) JB. f. 1883, S. 1675.

Existenz einer Verbindung, bestehend aus einem äufserst basischen Phosphat und einem sauren Silicat. Gegen diesen Vorschlag hält Verfasser die angegebene Formel und die Bezeichnung Silicophosphat als wahrscheinlicher aufrecht. Zum Schlufs wird darauf hingewiesen, dafs bei vergleichenden Löslichkeitsversuchen in einprocentiger Citronensäure die Krystalle des vierbasischen Kalkphosphats, sowie des Kalksilicophosphats sich im Verhältnifs der in ihnen enthaltenen Mengen Phosphorsäure auflösten. *Dz.*

W. Borchers. Erdalkalicarbide und Acetylen [1]). — Betreffs der Darstellung der Erdalkalicarbide hatte Verfasser schon im Jahre 1881 constatirt, dafs alle Oxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reducirbar sind. Der Kostenanschlag bei der Carbiderzeugung nach dem Willson'schen Verfahren ist nicht ganz richtig, indem der Kraftverbrauch sich wesentlich höher stellt. Die Carbide werden möglicher Weise bei der Metallraffination, besonders zu Desoxydationszwecken bei der Flufseisenerzeugung, Verwendung finden. Die Hauptmenge der Carbide wird aber jedenfalls gleich am Herstellungsorte zu Acetylen verarbeitet werden müssen. Letzteres kann auch durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten werden, wenn man zwischen zwei Kohlenpolen in einer Wasserstoffatmosphäre einen elektrischen Lichtbogen erzeugt. Von den Eigenschaften des Acetylens ist besonders seine hohe Leuchtkraft hervorzuheben, welche die des Leuchtgases um etwa das Zehnfache übertrifft. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs man das Acetylen zur Erhöhung der Leuchtkraft des jetzigen Leuchtgases benutzen wird; es müfsten dann die Leucht-, Heiz- und Kraftgasfabriken zur Halbwassergasfabrikation übergehen, wobei das für Beleuchtungszwecke erzeugte Gas mit Acetylen zu mischen sein würde. Die Durchführbarkeit der technischen Darstellung des Alkohols aus dem Acetylen hängt noch von vielen Zwischenfragen ab, während seine Anwendung zur Herstellung von Benzol für die Technik bedeutungslos ist. Unter dem Einflufs des elektrischen Funkens vereinigt sich das Acetylen mit Stickstoff direct zu Cyanwasserstoff entsprechend der Gleichung $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$. Durch Oxydationsmittel in wässeriger Lösung kann das Acetylen zu Oxalsäure oder zu Essigsäure oxydirt werden. Als Kraftquellen für die Carbidindustrie kommen neben den Wasserkräften auch die nicht verwendeten Kraftmengen der Hochofenwerke und Kokereien in Betracht. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 7—10.

W. Borchers. Ueber das Calciumcarbid und seine Beziehungen zur Eisenindustrie [1]). — Bei der Darstellung des Calciumcarbids dient der elektrische Strom nur zur Wärmeerzeugung. Der Ueberschufs an Gicht- und Kokereigasen der Hochofenwerke könnte bei der Fabrikation des Calciumcarbids Verwendung finden. Aus dem erzeugten Calciumcarbid könnte dann an Ort und Stelle Acetylen hergestellt und dieses im comprimirten Zustande versendet werden. Es wird dann die Geschichte der Entdeckung und der technischen Darstellung des Carbids erörtert, sowie anschliefsend daran ein Kostenanschlag für die letztere gegeben. Für die Eisenindustrie könnte das Calciumcarbid auch als denkbar kräftigstes Desoxydations-Entphosphorungs- und -Entschweflungsmittel bei der Flufseisenerzeugung in Betracht kommen. *Dz.*

W. Borchers. Ueber Calciumcarbid [2]). — In einem näher beschriebenen Apparate hat Verfasser vor fast zehn Jahren nicht nur Calciumcarbid hergestellt, sondern nachgewiesen, dafs sämmtliche bis dahin für unreducirbar gehaltenen Oxyde durch Kohlenstoff leicht reducirbar sind. Bei der Darstellung von Calciumcarbid kann von Elektrolyse keine Rede sein, indem nur eine einfache Reduction von Kalk mittelst auf elektrischem Wege hoch erhitzten Kohlenstoffs stattfindet, für welche Anschauung mehrfache Gründe angeführt werden. Entgegen den Prioritätsansprüchen von Moissan und Wilson, deren Leistungen in dieser Frage übrigens anerkannt werden, unterliege es keinem Zweifel, dafs der richtige Weg zur Darstellung des Calciumcarbids zuerst in Deutschland von deutschen Chemikern gezeigt wurde. *Dz.*

Desiré Korda. Die Herstellung von Acetylen auf elektrischem Wege [3]). — An der Hand eines von Franck (nachstehendes Referat) in Berlin gehaltenen Vortrages wird ein geschichtlicher Ueberblick über den Gegenstand gegeben und es werden die Arbeiten von Wöhler, Davy, Macquenne und Travers, sowie die von Willson und Moissan in Besprechung gezogen. Willson, welcher im Jahre 1888 eine Reihe von Versuchen über die Reduction gewisser Metalloxyde mittelst Kohle im elektrischen Ofen in Angriff genommen hatte, hatte im Jahre 1893 in den Vereinigten Staaten ein diesbezügliches Patent genommen unter dem Namen der Electric Gas Company zur Ausnutzung der Wasserkräfte für den Betrieb des elektrischen Ofens. Die Veröffentlichungen von Moissan datiren vom 15. März 1894. Es

---

[1]) Stahl u. Eisen 15, 404—407. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 163—164. — [3]) Monit. scientif. 39, II, 409—411.

werden zum Schlufs noch die von Willson erzielten Resultate in ihren Details erörtert, sowie einige Angaben über die Natur und Lichtstärke der Flammen des Acetylens, sowie der Giftigkeit des Gases gemacht. *Dz.*

A. Franck. Ueber das Calciumcarbid[1]). — In Ergänzung eines Vortrages über Calciumcarbid und Acetylen theilt der Verfasser mit, dafs die nach Berthelot's Angaben so einfach erscheinende Addition von Wasserstoff mit Zink-Ammoniak (?) behufs Bildung von Acetylen nach den Versuchen von v. Knorre schwer durchgeführt werden kann. Hieran knüpft der Verfasser Betrachtungen über die Ausnutzung der elektrischen Kraft beim Calciumcarbid-Herstellungsprocefs. Da dieser ein thermischer ist, so ist die Ausnutzung der Kraft eine sehr günstige, um so mehr, als noch das vortheilhafte Atomgewicht hinzu kommt, welches es ermöglicht, den Tageseffect von 200 Pferden — 2400 Stundenpferde — in einer Masse von nur 1 t Gewicht zu condensiren. Verfasser beabsichtigt, die Vornahme von Versuchen zur Herstellung von Strontiumcarbid aus dem bei der Melasseentzuckerung resultirenden Strontiumcarbonat, da nach seiner vorläufigen Berechnung die Herstellung von Aetzstrontian aus auf thermoelektrischem Wege gewonnenen Strontiumcarbid sich bei Verwerthung des hier als Nebenproduct zu betrachtenden Acetylengases billiger stellen dürfte als die jetzige Methode durch directes Glühen des Carbonats. *Dz.*

F. P Venable u. Thomas Clarke. Einige Eigenschaften des Calciumcarbids[2]). — Das untersuchte Carbid wurde von der Willson Aluminium Compagny hergestellt. Es enthält neben dem Carbid mehr oder weniger unveränderten und zum Theil in Graphit verwandelten Kohlenstoff. Von ammoniakalischer Kupferlösung wird das in Berührung mit Wasser frei werdende Gas vollständig absorbirt, scheint also reines Acetylen zu sein. Das Gas brennt mit rufsender Flamme und mufs mit dem sechs- bis zehnfachen Volumen Luft gemischt werden, um eine äufserst helle Flamme zu geben. Bei zu grofsem Ueberschufs an Luft können beim Entzünden heftige Explosionen eintreten, da die Flamme bei engen Röhren zurück schlägt. Die vorgenommenen Analysen ergaben nicht ganz befriedigende Resultate. Trockener Wasserstoff wirkt in der Kälte auf das Carbid nicht ein; auch bei höherer Temperatur verändert sich das Carbid nur wenig, indem

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 282. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 306—310.

eine kleine Menge einer theerigen Substanz abdestillirt wird. Trockene Luft und trockener Sauerstoff verändern das Carbid bei mäfsiger Erhitzung nicht; bei höherer Temperatur wird im Sauerstoffstrome der freie und der gebundene Kohlenstoff oxydirt. Kohlensäure ist, wie vorausgesehen wurde, von keiner Einwirkung. Von Chlor wird das Carbid nur in der Hitze angegriffen; die Masse erglüht und schmilzt, wobei sich eine geringe Menge eines Sublimats bildet; die geschmolzene Masse besteht aus unverändertem Carbid. Die Einwirkung des Broms auf Carbid scheint eine stärkere zu sein. Concentrirte Schwefelsäure und ebenso Alkalien entwickeln bei der Einwirkung auf Carbid Acetylen; von Schwefelsäure und Bichromat wird das Carbid rasch oxydirt. *Dz.*

Fritz Krüger. Laboratoriumsversuche über Calciumcarbid[1]). — Bei der Darstellung des Calciumcarbids im elektrischen Ofen gemäfs der Gleichung $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ spielt der elektrische Strom als solcher keine Rolle, sondern es legirt sich nur das aus dem Kalk durch Reduction entstandene Calcium mit dem überschüssigen Kohlenstoff zu Carbid. Bei der Herstellung des Calciumcarbids im Laboratorium genügt eine Spannung von 40 Volt und eine Stärke von 75 Amp., doch ist es vortheilhaft, die Intensität des Stromes auf 90 bis 120 Amp. zu steigern. Als Ofen dient ein Graphittiegel von 400 bis 500 ccm Inhalt, der gleichzeitig eine Elektrode bildet, während man als zweite Elektrode einen dicken Kohlenstab nimmt. Die Mischung von 56 Thln. gebranntem Kalk und 36 Thln. Kohlenpulver wird portionenweise eingetragen. Um ein hierbei eintretendes theilweises Herausschleudern der Masse zu vermeiden, wird die fertige Mischung mit einer Zuckerlösung befeuchtet und bis zur vollkommenen Erhärtung durchgeknetet. Das bei der Zersetzung des Calciumcarbids durch Wasser zurückbleibende Calciumhydroxyd dürfte weder mit Vortheil regenerirt werden, noch auch zu Bauzwecken verwendbar sein. Bei angestellten Beleuchtungsversuchen mit Regenerativlampen wurde das Acetylen in einem Kipp'schen Apparate entwickelt. Um die Bildung eines explosiven Gasgemisches zu vermeiden, wurde nach jeder neuen Beschickung mit Calciumcarbid und vor Zugabe des Wassers der Apparat mit Kohlensäure angefüllt. Verfasser bespricht weiter noch einige Versuche, um die starke Leuchtkraft des Acetylens zu demonstriren, und stellt dann eine Berechnung auf, nach welcher die von Berthelot[2]) angegebene Darstellung des Alkohols aus

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 2, 30—34. — [2]) Compt. rend. 54, 515.

Acetylen sich nicht concurrenzfähig erweisen würde. Selbst angestellte Versuche, nach verschiedenen Methoden Alkohol aus Acetylen zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat, ebenso ein Versuch, Acetylen in Aethylen überzuführen. *Dz.*

André Delebecque. Ueber das im Wasser der Seen enthaltene Calciumcarbonat [1]). — Die in zwei vorhergehenden Mittheilungen [2]) gemachten Angaben über die wechselnden Mengen von kohlensaurem Kalk, welche in Abhängigkeit von der Tiefe und von der Jahreszeit das Wasser der Seen gelöst enthält, werden nun in Beziehung gebracht zu einer durch das organische Leben wahrscheinlich verursachten Entkalkung. Die Erklärung des Phänomens mufs hauptsächlich in den Gesetzen von Schlösing über die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes bei Gegenwart von Kohlensäure gesucht werden. Nach denselben herrscht eine Beziehung zwischen der Quantität y vom kohlensauren Kalk, die in 1 Liter Wasser in Form von Bicarbonat gelöst ist, und der Tension x der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure, entsprechend der Gleichung $x^m = ky$, wobei m und k zwei Constanten bedeuten; bei gleicher Tension wächst die gelöste Bicarbonatmenge mit der Temperatur. Die Zuflüsse der kalkhaltigen Seen enthalten fast immer bedeutend mehr kohlensauren Kalk, als nach der beobachteten Tension der atmosphärischen Kohlensäure vorauszusetzen wäre, worauf Beobachtungen bei den Zuflüssen einer Anzahl von Seen hinweisen. Dies erklärt sich dadurch, dafs diese Gewässer Landstrecken entstammen, wo die Atmosphäre 1 Proc. Kohlensäure enthält. Das an Calciumbicarbonat übersättigte Wasser giebt dann bei erniedrigter Tension der atmosphärischen Kohlensäure und erhöhter Temperatur einen Theil des Bicarbonats ab. Neben der Kohlensäure der Atmosphäre spielt hierbei auch die im Wasser gelöste Kohlensäure eine Rolle, deren Mengenverhältnifs wieder in Abhängigkeit von den Lebensfunctionen der Pflanzen steht. Wegen der relativ grofsen Löslichkeit der neutralen kohlensauren Magnesia schwankt der Gehalt an diesem Salze nicht in verschiedenen Theilen eines Sees. Es findet sich in den betreffenden Seen in so geringer Quantität vor, dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs es als neutrales Salz gelöst ist, also die Annahme des Vorhandenseins von Bicarbonat gar nicht nothwendig erscheint. *Ds.*

E. Přiwoznik. Ueber eine merkwürdige Structurveränderung des Glases durch Erwärmung [3]). — Bei dünnwandigen Glasröhren

[1]) Compt. rend. 120, 790—792. — [2]) JB. f. 1894, S. 375. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 289—290.

aus Natronglas wurde wiederholt das Auftreten von merkwürdigen Structurveränderungen, die beim Erwärmen hervorgerufen wurden, beobachtet. Besonders bei *einer* solchen Röhre, die zur Herstellung von Eprouvetten diente, zeigte sich diese Erscheinung in auffallender Weise und trat schon beim Siedepunkt des Wassers und in noch stärkerem Mafse bei der Siedetemperatur der concentrirten Schwefelsäure ein. Die dabei auftretenden Sprünge drangen nicht tief in die Masse ein; die Schuppen konnten von der Oberfläche der Glasröhre mit einem dünnen Messer, ja selbst mit einem scharf zugeschnittenen Holzstück oder mit einem Leinenlappen entfernt und als feines Glaspulver gesammelt werden. Letzteres, unter dem Mikroskope besehen, bestand aus glasglänzenden und vollkommen durchsichtigen, also nicht entglasten, äufserst dünnen Glasplättchen. Zurückzuführen ist diese Erscheinung auf zwischen der obersten Glasschicht und der darunter befindlichen Glasmasse vorhandene, durch ungleiche oder rasche Abkühlung entstandene Spannungen, so dafs eine verhältnifsmäfsig geringe Erwärmung die Ablösung der obersten Glasschicht an der Innen- und Aufsenseite der Röhre verursachte. Eine ähnliche Veränderung ist im Jahre 1848 an einer Fensterscheibe aus Solinglas in Wien beobachtet worden, welche v. Schrötter[1]) einer plötzlichen, heftigen Erschütterung, hervorgerufen durch das Platzen einer Bombe während der Belagerung Wiens, zuschrieb. *Dz.*

L. L. de Koninck. Ueber die Einwirkung von Magnesiamixtur auf das Glas[2]). — Bewahrt man Magnesiamixtur in einem Glasgefäfse auf, so bildet sich an den Wandungen desselben, mit welchen sie in Berührung kommt, ein immer dichter werdender Beschlag, der nach einigen Monaten sich von den Wandungen ablöst und dann in Form von dünnen, perlmutterglänzenden Häutchen in der Löung umherschwimmt. Wird die entstandene Abscheidung vollständig durch Reiben entfernt und das Gefäfs gereinigt, so deutet nichts auf eine Zerstörung hin, das Gefäfs sieht wie neu aus. Die Physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg führte die in der Flüssigkeit schwimmenden Häutchen nicht auf eine Zersetzung des Glases, sondern auf Verunreinigungen des in der Flasche befindlichen Reagens zurück. Verfasser stellte nun eine Untersuchung der fraglichen Abscheidung an. Die bei 100° getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch. Nach dem Trocknen bis zum constanten Gewichte der Luft ausgesetzt, war sie von folgender Zusammensetzung:

---

[1]) Sitzungsber. Akad. Wiss. März 1871. — [2]) Chemikerzeit. 19, 450—451.

31,29 Proc. H_2O, 32,99 Proc. SiO_2, 34,80 Proc. MgO, 0,87 Proc. Al_2O_3 und Spuren von Fe_2O_3. Die physikalischen Eigenschaften der Substanz ähneln sehr jenen des Talksteins; nach ihrer chemischen Zusammensetzung nähert sie sich, abgesehen von dem verschiedenen Wassergehalte, mehr dem Serpentin, welchem nach Rammelsberg die Formel $3MgO.2SiO_2.2H_2O$ zukommt. Bezugnehmend auf die Thatsache, dafs der Serpentin ein Mineral secundärer Bildung ist, d. h. seine Entstehung auf einen ähnlichen Vorgang zurückzuführen ist, wie die Bildung dieser Substanz, wirft der Verfasser die Frage auf, ob die Bildung von Serpentin aus Silicatgesteinen und die Entstehung von Dolomit aus Kalkgesteinen nicht auf die Einwirkung von Magnesiumlösungen auf jene Gesteine zurückzuführen seien. Was die Menge der beobachteten Abscheidung, sowie die Geschwindigkeit derselben anbelangt, so verhielten sich Gläser verschiedenen Ursprungs verschieden, während andererseits die Zusammensetzung des Glases, sei es Kali- oder Natronglas, keinen Einflufs auf die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Magnesiamixtur auf Glas erhaltenen Productes ausübt. *Dz.*

G. v. Georgievics. Sind die Glas- und Thonfärbungen basischer Farbstoffe kieselsaure Salze der Farbbasen [1])? — Verfasser hatte in einer früheren Abhandlung [2]) angegeben, dafs basische Farbstoffe sich gegen chemisch indifferente Substanzen, wie Glas und Thon, im Principe gerade so verhalten wie gegen Wolle und Seide, indem in beiden Fällen beim Färben nur die farblosen aufgenommen werden. Da nun Glas und Thon gegen kalte Farblösungen als chemisch vollkommen indifferente Substanzen betrachtet werden müssen, kann die Annahme von der Bildung eines kieselsauren Rosanilins nicht in Betracht kommen, woraus gefolgert wurde, dafs man auch bei Wolle und Seide nicht berechtigt wäre, die Färbung mit Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen als salzartige Verbindungen der Farbbasen mit Keratin und Fibroin aufzufassen. H. Erdmann [3]) einerseits und A. Drathe sprechen sich nun im Gegensatz hierzu dafür aus, dafs das Glas als chemisch nicht indifferente Substanz anzusehen sei, also die betreffenden Glasfärbungen kieselsaure Salze der betreffenden Farbbasen wären. Behufs Widerlegung dieser Behauptungen citirt der Verfasser eine Reihe von Literaturangaben, nach welchen der Angriff, den das Glas durch kaltes Wasser erfährt, ein so geringer ist, dafs man ersteres nicht als chemisch nicht indifferente

[1]) Chemikerzeit. **19**, 426. — [2]) JB. f. 1894, S. 102. — [3]) Chem. Ind. **17**, 523.

Substanz bezeichnen könne. Andererseits weist er darauf hin, dafs es sich bei den angegebenen Glasfärbungen, wie die in der früheren Abhandlung angeführten Zahlen erkennen lassen, nicht um Spuren, sondern um wägbare Farbstoffmengen handelte, welche vom Glase und vom porösen Thon aufgenommen worden waren. Diese Färbungen kommen in noch kürzerer Zeit in mit Salzsäure angesäuerten Farblösungen zu Stande, wiewohl salzsäurehaltiges Wasser so gut wie gar nicht auf Glas einwirkt. Die Gegenwart von Salzsäure spricht an und für sich schon gegen die Annahme der Bildung eines kieselsauren Rosanilins. *Dz.*

Strontium. Baryum.

Theodor William Richards. Neubestimmung des Atomgewichts von Strontium. Erste Abhandlung. Analyse von Strontiumbromid [1]). — Die bei den früheren Atomgewichtsbestimmungen des Strontiums erhaltenen, schwankenden Werthe machten eine Neubestimmung wünschenswerth, die nach einem ähnlichen Arbeitsplane, wie er früher [2]) bei der Atomgewichtsbestimmung des Baryums eingehalten worden war, durchgeführt wurde. Einleitend werden die diesbezüglichen Untersuchungen früherer Forscher kritisch beleuchtet. Nach einem Hinweis auf die allgemeinen Principien der hier eingehaltenen Arbeitsmethode werden die Eigenschaften des Strontiumbromids, welche denen des entsprechenden Baryumsalzes sehr ähnlich sind, besprochen. Es krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser, verliert davon 5 Mol. im Exsiccator über Schwefelsäure, während das sechste Molekül gebunden bleibt. Beim Stehen in der Laboratoriumsatmosphäre nimmt das getrocknete Product das sämmtliche abgegebene Wasser wieder auf, woraus sich die Existenz einer hygroskopischen Verbindung $SrBr_2 . H_2O$ ergiebt. Das zu den Analysen verwendete Strontiumbromid wurde nach sechs verschiedenen Darstellungsmethoden erhalten. Nebst der Beschreibung der letzteren wird die Art der Herstellung des verwendeten Silbers, kohlensauren Ammons, oxalsauren Ammons und des Bromammoniums angeführt. Die gröfste analytische Schwierigkeit bestand in der Gewinnung eines trockenen und neutralen Strontiumbromids. In einem näher beschriebenen, complicirten Apparate wurde die Substanz in einem Strome von reinem Stickstoff, dem etwas Wasserstoff und Bromwasserstoffgas beigemengt wurde, erhitzt. Die Analysen wurden ganz so wie in den früheren Arbeiten beim Baryumsalze durchgeführt. Zunächst wurde das Verhältnifs von

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 253—273. — [2]) JB. f. 1893, S. 11.

Silber zu Strontiumbromid bestimmt. Die hierbei gemachte Beobachtung, nach welcher reinstes Bromsilber ein Filtrat lieferte, das sowohl mit Silber wie auch mit Bromwasserstoff eine sehr schwache Opalescenz gab, welche Erscheinung beim Schütteln abnahm, führte zu einer neuen Bestimmungsmethode. Bei derselben wurde zu der mit etwas weniger Silber, als zur vollständigen Fällung nothwendig war, versetzten Strontiumbromidlösung eine sehr verdünnte, titrirte Silbernitratlösung (1 ccm = 1 mg Ag) eingetropft, bis zwei äquivalente Lösungen von Silber- und Bromwasserstoffsäure gleich starke Opalescenz in zwei gleichen, abpipettirten Theilen der überstehenden Lösung hervorbrachten. Zur Beobachtung der Opalescenz wurde ein Apparat, Nephelometer, construirt, dessen Einrichtung und Verwendung näher beschrieben wird. Bezüglich des Dunkelraumes, sowie anderer Vorsichtsmafsregeln bei den Versuchen zur Bestimmung des Verhältnisses von Bromsilber zu Strontiumbromid wird auf die früheren Abhandlungen verwiesen. Nach den vorliegenden Untersuchungen stellt sich für O = 16,00 das Sr = 87,66, für O = 15,96 das Sr = 87,44 und für O = 15,88 das Sr = 87,01. *Dz.*

H. und W. Pataky. Verfahren zum Aufschliefsen schwer- bezw. unlöslicher Verbindungen [1]). — Das Aufschliefsen schwer- oder unlöslicher Verbindungen mit trockenem Salmiak geht nur schwierig und unvollkommen vor sich. Eine bessere Ausbeute erzielt man dagegen, wenn man Druck anwendet. Während beispielsweise von dem in Strontianrückständen enthaltenen Strontian ohne Anwendung von Druck nur 8 bis 9 Proc. löslich werden, ergiebt die Anwendung von Druck eine Ausbeute von etwa 26 Procent. Man erhitzt die betreffenden Verbindungen mit Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammon im Druckgefäfs bei 200 bis 360° und unter einem Druck von 3 bis 10 Atmosphären. Hierauf treibt man die flüchtigen Verbindungen zur weiteren Verwerthung ab und laugt den Rückstand behufs Gewinnung des löslich gewordenen Theils der betreffenden Verbindung aus. *Op.*

G. Brügelmann. Ueber eine eigenartige Darstellungs- und Bildungsweise grofser Kalk- und Strontiankrystalle und über Gasglühöfen [2]). — Die vom Verfasser im Jahre 1877 zum ersten Male durch Schmelzen und Zersetzen der Nitrate mittelst Wärme dargestellten Krystalle der alkalischen Erden konnten damals nur sehr klein und von nicht genügender Entwickelung erhalten werden. Nach der vom Verfasser eingehaltenen Arbeitsweise gelang es

[1]) D. R.-P. Nr. 84290. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 415—433.

ihm, wasserklare, oft prächtig glänzende Kalk- und Strontiankrystalle mit einer Kantenlänge bis zu 2 mm, beim Kalk durch eine bestimmte Störung entstehende Halbkrystalle mit einer Kantenlänge bis zu 1 cm zu erhalten. Dieses Resultat wird dann erzielt, wenn die Erhitzung des Darstellungsgefäſses nur seitlich erfolgt, die Zersetzung des Nitrats bei völliger Dichtung der Gefäſse stattfindet, Luft, Feuergase und mit diesen auch Wasser also nicht eindringen können und speciell beim Kalk nur wasserfreie Nitrate benutzt werden. Die erwähnte, zur Bildung von Halbkrystallen führende Störung wird bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen durch steigenden Zusatz von Calciumhydroxyd bis zum Maximum von 1 Proc. hervorgerufen. Das Strontiumnitrat braucht vor der Verwendung nicht getrocknet zu werden. — Zwecks Erzielung einer möglichst gleichmäſsigen Erwärmung muſs die Flamme vor Zug bewahrt und in die Gasleitung ein Druckregulator eingeschaltet werden. Verfasser beschreibt an der Hand von Abbildungen die zwei zu seinen Versuchen verwendeten Oefen, die er als Krystallisationsofen und Glühöfen bezeichnet. Die Darstellung des Kalks geschah in einem Porcellankolben, die des Strontiums in Platintiegeln. Der Kalk läſst sich nicht in Platintiegeln darstellen, weil er so fest darin haftet, daſs er nicht herauszubringen ist. Das Trocknen des Calciumnitrats erfolgt in nicht über 3 cm hohen Schichten in flachen, bedeckten Nickelschalen, oder auch zwischen starken Nickelblechen mit angebogenen Rändern, über einem Schlangenbrenner bei allmählich steigender Temperatur bis eben zur beginnenden Schmelzung. Bei der Zersetzung der Nitrate wird zunächst das sich abscheidende Oxyd klar aufgenommen, bis vom Eintritte des Sättigungspunktes an die Krystallisation beginnt. Verfasser hat im Laufe der Jahre eine groſse Anzahl von Präparaten hergestellt, welche bei etwa 1200 vorgenommenen Versuchen erhalten wurden. *Dz.*

Fonzes-Diacon. Löslichkeit von wasserfreiem Strontiumbromid in Alkohol und seine Krystallisation in diesem Lösungsmittel [1]. — Die Löslichkeit des wasserfreien Strontiumbromids in Aethylalkohol ist zwischen 0 und 40° eine fast constante; 100 g absoluter Alkohol lösen ca. 64,5 g des wasserfreien Salzes, wobei die Dichte der Lösung 1,210 bei 0° beträgt. Beim Stehen der gesättigten Lösungen fallen schöne, prismatische Krystalle aus, welche dem rhombischen Systeme angehören und entsprechend der Formel $2\,SrBr_2, 5\,C_2H_6O$ zusammengesetzt sind. *Dz.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **1**, 59

Tassilly. Thermische Studie über die wasserfreien Jodide des Baryums und Strontiums [1]). — Die Jodide des Baryums und Strontiums sind schwierig rein und wasserfrei zu erhalten. Verfasser hat zwecks Reinherstellung zwei Wege eingeschlagen. Der eine, bestehend in dem Erhitzen des krystallisirten Jodids im Stickstoffstrome, giebt zwar ein reines, aber kein wasserfreies Product. Dagegen gelingt es auf dem zweiten Wege, bestehend im Erhitzen der Jodide in einem Strome von Jodwasserstoff, ein vollständig reines und wasserfreies Product zu erhalten. Für das Baryumjodid wurde die Lösungswärme in Wasser von 16° zu 10,3 Cal., für das Strontiumjodid in Wasser von 12° zu 20,5 Cal. bestimmt; aufserdem wurden von beiden Salzen die Bildungswärmen ermittelt. *Dz.*

Tassilly. Ueber einige basische Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle [2]). — Zur Herstellung des Strontiumoxybromids werden 300 g krystallisirtes Strontiumbromid in 250 ccm kaltem Wasser gelöst, nach Zugabe von 30 g pulverisirtem Strontiumoxyd aufgekocht und filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrats scheiden sich schöne Prismen aus, die zwischen Fliefspapier getrocknet werden; nach der Analyse sind dieselben gemäfs der Formel $SrBr_2, SrO . 9H_2O$ zusammengesetzt. Die Verbindung ist nicht so hygroskopisch wie das Bromid und wird durch Wasser zersetzt. Das Strontiumoxyjodid wird nach einem ähnlichen Verfahren erhalten, nur ist dabei die Ausbeute eine geringere; die Krystalle entsprechen der Formel $2SrJ_2 . 5SrO . 30H_2O$. Im Gegensatze zu den Salzen des Calciums unterscheidet sich hier das Oxyjodid wesentlich vom Oxybromid und vom Oxychlorid. Beckmann [3]) hatte schon im Jahre 1883 ein Oxyjodid und ein Oxybromid des Baryums dargestellt; die Producte waren aber nicht vollständig rein. Dem Verfasser gelang es jetzt, die beiden Verbindungen rein herzustellen. Das Oxybromid entspricht der Formel $BaBr_2 . BaO . 5H_2O$, das Oxyjodid der Formel $BaJ_2 . BaO . 9H_2O$. *Dz.*

E. Haselhoff. Versuche über die schädliche Wirkung von baryumhaltigen Abwässern auf Pflanzen [4]). — Das Vorhandensein von Baryum in Abwässern von Steinkohlengruben erklärt sich aus dem in den Klüften der Steinkohle eingelagerten Schwerspath. Die angestellten Versuche über die schädliche Wirkung löslicher Barytsalze auf Pflanzen wurden nach der Methode der Wassercultur-

---

[1]) Compt. rend. 120, 733—735; Bull. soc. chim. [3] 13, 449—450. — [2]) Compt. rend. 120, 1338; Bull. soc. chim. [3] 13, 725—726. — [3]) JB. f. 1883, S. 349. — [4]) Landw. Jahrb. 24, 962—966.

versuche angestellt, und es wurde so verfahren, wie bei den früheren Untersuchungen bei strontiumhaltigem Wasser [1]), indem in den einzelnen Reihen bei Abnahme des Kalkgehaltes der Barytgehalt gesteigert wurde. Das Baryum wurde als Nitrat zugesetzt; die ersten, mit Mais und mit Pferdebohnen durchgeführten Versuche liefsen erkennen, dafs mit Zunahme des Baryums in der Nährlösung eine Hemmung des Wachsthums der Pflanze eintrat. Aus den weiteren, nur mit Bohnen vorgenommenen Versuchen ist ersichtlich, dafs das Baryum für die Vegetation direct schädlich ist und dafs selbst die geringste Menge Baryum auf die Pflanzen schädlich wirken wird. Aus der Untersuchung der Pflanzenaschen läfst sich ersehen, dafs das Baryum von den Pflanzen aufgenommen wird. *Dz.*

Bor. Aluminium.

Henri Moissan. Studium des amorphen Bors [2]). — Verfasser hat nach den Vorschriften von Gay-Lussac und Thenard, von Deville und Wöhler, sowie von Berzelius amorphes Bor bereitet und die Reactionsproducte analysirt. In keinem einzigen Falle konnte reines Bor erhalten werden. Läfst man z. B. ein Alkalimetall auf Borsäure einwirken, so vollzieht sich die Reaction unter sehr grofser Wärmeentwickelung; der gröfste Theil des freigemachten Bors verbindet sich aber mit dem überschüssigen Alkalimetall bezw. mit dem Metall des Gefäfses, in dem sich die Reaction vollzieht. Selbst nach dem Ausziehen des Productes mit Wasser und Salzsäure verbleibt ein Gemisch von Bor, Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und hydratischer Borsäure. Eine solche Mischung hat man bisher als amorphes Bor angesehen. Wird Magnesiumpulver mit überschüssiger Borsäure erhitzt, so entsteht eine Mischung von Bor, Magnesiumborat und Bormagnesium. Durch Behandlung mit Säuren läfst sich das Borat und der gröfste Theil des Bormagnesiums beseitigen. Die letzten Reste Bormagnesium lassen sich durch nochmaliges Schmelzen mit Borsäure und nachheriges Waschen entfernen, so dafs man auf diese Weise ein amorphes Bor erhält, das nur noch eine sehr geringe Menge Borstickstoff enthält. Diese letzten Spuren des Borstickstoffs lassen sich jedoch vermeiden, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitet oder den Tiegel mit Titansäure ausfüttert. Das amorphe Bor bildet ein Pulver von kastanienbrauner Farbe,

[1]) Landw. Jahrb. 22, 856. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 6, 296—320.

seine Dichte ist 2,45. Bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens ist das Bor unschmelzbar, seine elektrische Leitfähigkeit ist gering. An der Luft entflammt das Bor bei 700°. Es vereinigt sich leicht mit Metallen und Nichtmetallen, besitzt grofse Affinität zum Fluor, Chlor, Sauerstoff und Schwefel. Es wirkt energischer reducirend als Kohle und Silicium, denn es ersetzt bei Rothgluth den Sauerstoff der Kieselsäure, sowie denjenigen des Kohlenoxydes. Seine Einwirkung auf Metalloxyde, die durch Kohle leicht reducirbar sind, ist sehr heftig. Mit Stickstoff verbindet es sich nur direct bei sehr hoher Temperatur. Auch auf eine sehr grofse Anzahl von Salzen wirkt Bor mit Leichtigkeit reducirend. *Tr.*

L. Barthe. Ueber die Alkaliborate und das Boroborat[1]. — Verfasser weist darauf hin, dafs die Alkaliborate des Handels verschiedene Zusammensetzung zeigen. Wahrscheinlich bedingt die Concentration der Flüssigkeiten in der Wärme eine Dissociation des Alkaliborates, das Alkali bleibt in der Mutterlauge und die Borsäure krystallisirt mit wenig Alkali. Das officinelle Natriumborat oder Natriumbiborat $Na_2B_4O_7$ scheint constanter zusammengesetzt zu sein. Eine wässerige Lösung desselben erweist sich Phenolphtaleïn gegenüber als alkalisch, fügt man jedoch Glycerin hinzu, so bekommt man saure Reaction. Hierdurch kann man erkennen, ob Natriumbiborat oder neutrales Borat vorliegt. Giebt man in ein Glas 8 bis 10 g Glycerin, 10 g Wasser, fügt einige Tropfen Phtaleïnlösung und dann 1 bis 2 Tropfen einer sehr verdünnten Alkalilauge hinzu, so kann man am Verschwinden der Rosafärbung auf Zusatz des Borates das Biborat $Na_2B_4O_7$ erkennen, während die Färbung bestehen bleibt, wenn neutrales Borat $NaBO_2$ vorliegt. Das *Boroborat* soll man erhalten, wenn man gleiche Theile Borsäure, Borax und Wasser zum Sieden erhitzt. Als Verfasser diesen Versuch wiederholte unter Anwendung von neutralem Borat, erhielt er folgende Fractionen: 1. $Na_2B_4O_7$, 2. $Na_4B_{10}O_{17}$ und 3. $Na_4B_2O_5$. Bei Anwendung von Biborat entstand eine constante Verbindung $2Na.5BoO_3$. Der Name Boroborat ist daher durchaus nicht gerechtfertigt, auch ist die Verbinduug nicht constant zusammengesetzt, was man doch von einem Medicament verlangt. Die antiseptische Wirkung des Boroborates ist im Uebrigen nicht gröfser als die des officinellen Borax. *Tr.*

H. Jay. Ueber die Verbreitung der Borsäure in der Natur[2]. — Um in Pflanzenaschen den Nachweis über die Anwesenheit

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 303—307. — [2]) Compt. rend. 121, 896—899.

von Borsäure zu erbringen, bedient sich Verfasser seiner in einer früheren Mittheilung [1]) beschriebenen Methode. Er kommt hierbei zu folgendem Ergebnifs. Die Asche von Fleisch- oder Kernfrüchten ist reich an Borsäure (1,5 bis 6,4 g pro Kilo Asche). Bei Tangen, Blättern der Platane, den äufsersten Spitzen von Wermuth, Blüthen von Chrysanthemum und efsbaren Zwiebeln ist pro Kilo Asche die Menge der Borsäure 2,1 bis 4,6 g. Am wenigsten aufgenommen wird diese Säure von Weizen, Gerste, Reis, Roggen, Pilzen und Kresse, die Menge, die in 1 kg Asche gefunden wurde, überschreitet nicht 0,5 g. In nachweisbarer Menge liefs sich die Borsäure in der Asche von verschiedenen Steinkohlen, in mehreren Proben von Seesalz, sowie in Spuren im Seinewasser erkennen. Verfasser kommt zu folgendem Schlufs, dafs die Borsäure auf dem gröfsten Theile der Erde, wenn nicht überall verbreitet ist, dafs die Pflanzen sie aufnehmen aus dem Boden oder aus dem Wasser, und dafs Borsäure, die man in sehr kleinen Mengen in den Magen von Thieren einführt, nicht assimilirt wird und mit dem Urin oder in anderer Weise wieder ausgeschieden wird. *Tr.*

E. Hotter. Ueber den Borsäuregehalt einiger Obstarten [2]). — Aus der Untersuchung ergiebt sich, dafs die Früchte der Obstbäume borsäurereicher sind als Beerenobst. Die Borsäure findet sich hauptsächlich in den Früchten, weniger in den übrigen Pflanzentheilen. Da die Borsäure sich nicht colorimetrisch bestimmen liefs, so hat sie Verfasser nach der Methode von Rosenbladt ermittelt. Untersucht sind folgende Früchte: Graue Herbstreinette, Eisäpfel, Taffetäpfel, Wilder Apfel, Salzburger Birnen, Herbstbutterbirnen, Mispel und Feigen. 100000 Thle. Frischsubstanz enthielten 0,4 bis 1,8 Borsäure. Verfasser hält es für nöthig, da Borsäure einerseits als natürlicher Bestandtheil der Früchte, sowie der aus ihnen dargestellten Nahrungs- und Genufsmittel, andererseits als Conservirungsmittel vorkommt bei Nährstoffen, eine qualitative, eventuell auch eine quantitative Borsäurebestimmung auszuführen. *Tr.*

Berthelot und G. André. Ueber die Anwesenheit von Thonerde in den Pflanzen und über ihre Vertheilung [3]). — An Luzerne, Wurzeln der Winde, Wurzeln von Queckengras, Blättern der Lupine und der Linde haben Verfasser den Gehalt an Thonerde bestimmt. Aus den Analysen ergiebt sich, dafs Thonerde in der Asche von Pflanzen existiren kann, vorausgesetzt, dafs die Wurzeln

---

[1]) Compt. rend. 121, 260—262. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 9, 1—4; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 393. — [3]) Compt. rend. 120, 288—290.

tief genug gehen. Bei Luzerne findet sie sich neben Phosphorsäure. Bei der Absorption wird sie in den Wurzeln festgehalten; in die Blätter gelangt sie nur in minimaler Menge, selbst bei einem Baume wie der Linde ist sie in den Blättern nur in Spuren anzutreffen. *Tr.*

Henri Moissan. Reduction von Aluminiumoxyd durch Kohle [1]). — Verfasser hat gezeigt, dafs das Aluminiumoxyd, welches man bisher für nicht reducirbar hielt, doch sich reduciren läfst. Bringt man Corund in einem Schiffchen im Kohlerohr in den elektrischen Ofen, so bildet sich metallisches Aluminium. Erhitzt man eine innige Mischung des Oxydes mit Stärke im elektrischen Ofen bei 300 Amp. und 65 Volt, so erhält man neben Aluminium das Carbid C_3Al_4, welch letzteres schon früher beschrieben worden ist. Auch Graphit hatte sich als Nebenproduct gebildet. Aus weiteren Versuchen ist ersichtlich, dafs Dampf von Aluminiumoxyd und Dampf von Kohle sich in Contact finden können, ohne Aluminium zu geben. Es ist eine höhere Temperatur nöthig, um das Oxyd zu reduciren, was man im elektrischen Ofen erreichen kann. *Tr.*

Joseph W. Richards. Die Reduction der Thonerde, betrachtet vom thermochemischen Standpunkte [2]). — Nach Baille und Féry ist die Bildungswärme der Thonerde, indem man Aluminiumamalgam oxydirt, 392 600 Cal. Natrium ist nur bei sehr hohen Temperaturen als Reductionsmittel der Thonerde anwendbar, da eine entsprechende Menge Natrium bei der Oxydation zu Na_2O nur 299 280 Cal. giebt. Chlor und Kohlenstoff zusammen zersetzen die Thonerde gemäfs der Gleichung $Al_2O_3 + C + Cl_6 = 2\,AlCl_3 + 3\,CO$ und 21 110 Cal. sind im Ueberschufs. Die Reaction ist exothermisch, die Producte sind alle gasförmig, und sobald die kritische Temperatur erreicht ist, ist die Operation rasch und vollständig. Brom und Jod wirken dem Chlor nicht analog und Aluminiumbromid bezw. -jodid lassen sich nur direct aus Aluminium darstellen. Auch Schwefel ist sowohl allein als mit Kohle nicht im Stande, die Thonerde aufzuspalten, weil 176 450 Cal. nöthig sind. Leitet man hingegen Schwefelkohlenstoffdampf über zur Weifsguth erhitztes Aluminiumoxyd, so bildet sich Aluminiumsulfid, da Schwefelkohlenstoff endotherm ist und nicht CO_2, sondern COS entsteht gemäfs der Gleichung $Al_2O_3 + 3\,CS_2 = Al_2S_3 + 3\,COS - 75\,350$ Cal. Das Aluminiumsulfid ist zur elektrolytischen Zersetzung geeignet, da es mit Alkalisulfid ein

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 803—805. — [2]) J. Frankl. Inst. 139, 295—304.

leicht schmelzbares Doppelsulfid bildet, das theoretisch weniger als 1 Volt zur Zersetzung benöthigt. Mittelst Fluor oder Fluorwasserstoff läfst sich Thonerde leicht in Fluoraluminium verwandeln. Die Bildungswärme für flüssiges Aluminiumoxyd aus flüssigem Aluminium ergiebt folgende Werthe: bei $0^{0} = 387\,200$ Cal., bei $900^{0} = 421\,408$ Cal. und bei $1100^{0} = 391\,236$ Cal. Aus den beiden Gleichungen

$$Al_2 + O_3 = 387\,200 + 192{,}6\,t - 0{,}1716\,t^2$$
$$3\,(C + O) = 83{,}355 + 8{,}6472\,t - 0{,}0009\,t^2$$

erhält man $t = 1980^{0}$. Hieraus erklärt sich, dafs flüssige Thonerde durch Kohle im elektrischen Ofen reducirt wird. Die Temperatur in solchen Oefen ist wahrscheinlich ca. 3000^{0}. Aus der Gleichung für die Bildungswärme der Thonerde und derjenigen für das Wasser

$$Al_2 + O_3 = 387\,200 + 192{,}6\,t - 0{,}1716\,t^2$$
$$3\,(H_2 + O) = 174\,300 + 17{,}863\,t - 0{,}0051\,t^2$$

ergiebt sich $t = 1770^{0}$. Warren hat neuerdings bei der Temperatur der Knallgasflamme Thonerde durch Wasserstoff zu Aluminium reducirt. Nach Ansicht des Verfassers müfste Acetylen ein gutes Reductionsmittel für Thonerde sein. *Tr.*

Frank A. Gooch und Leonard Waldo. Verfahren zur Reduction von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege [1]). — Dem aus einer Halogenverbindung des Aluminiums allein oder aus einer Mischung derselben mit der Halogenverbindung eines Alkali- bezw. Erdalkalimetalles bestehenden schmelzflüssigen Elektrolyten wird ein Wasser enthaltender Körper, z. B. krystallinisches Chloraluminium ($Al_2Cl_6 + 12\,H_2O$) zugesetzt. Hierdurch wird in der Schmelze durch Zersetzung des Wassers Wasserstoff erzeugt, der sich mit dem an der Anode freiwerdenden Halogen zu Halogenwasserstoff verbindet, der weniger zerstörend auf die Anode einwirkt als freies Halogen. *Op.*

Frank A. Gooch und Leonard Waldo. Verfahren zur elektrolytischen Reduction von Aluminiumverbindungen auf schmelzflüssigem Wege [2]). — Um bei der schmelzflüssigen Elektrolyse von Aluminiumchlorid oder einer Mischung derselben mit ähnlichen Verbindungen der der Alkali- oder Erdalkalimetalle das an der Anode freiwerdende Chlor unschädlich zu machen, wird Wasserdampf in die Schmelze geleitet, dessen Wasserstoff mit dem Halogen Halogenwasserstoff bildet. *Op.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 82148. — [2]) D. R.-P. Nr. 82355.

Albert Roger. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium [1]). — Nach diesem Verfahren soll Aluminium auf nassem Wege dargestellt werden. Als Elektrolyt wird eine Alkalialuminatlösung, als Kathode Quecksilber, als Anode mit Aluminiumoxyd vermengte Kohle benutzt. Das durch den elektrischen Strom auf der Kathode niedergeschlagene Aluminium verbindet sich mit dem Quecksilber zu einem Amalgam, aus dem es durch Auspressen aus waschledernen Beuteln oder durch Destillation gewonnen wird. *Op.*

A. Peniakoff. Darstellung von Aluminium aus Schwefelaluminium [2]). — Poröses Aluminiumsulfid wird durch heiſse reducirende Gase, wie z. B. Kohlenwasserstoffe oder durch eine über glühende Kohlen und eventuell durch Schwefelsäure geleitete Mischung von Generatorgas und Ammoniak in einen schwarzen koksähnlichen Körper, muthmaſslich eine Verbindung von Aluminium und Kohlenstoff, verwandelt. Durch Schmelzung desselben mit Fluſsmitteln wird sodann metallisches Aluminium gewonnen. *Op.*

Joseph Richards. Aluminiumloth [3]). — Ein geeignetes Loth für Aluminiummetall zu erhalten, hat lange Zeit viele Schwierigkeiten verursacht. Christofle, ein Goldschmied in Paris, schlug zu diesem Zwecke reines Zinn bezw. Zink vor, die sich beide jedoch nicht bewährten. Auch das von Mourey vorgeschlagene Loth, das eine Legirung von Aluminium und Zink darstellt, der geringe Mengen von Kupfer zugefügt sind, hat den Nachtheil, daſs dieses Loth einen zu hohen Schmelzpunkt hat. Verfasser, der sich nun mit der Aufgabe befaſst hat, ein brauchbares Loth zu bereiten, stellt folgende Anforderungen an ein solches. 1. Es muſs das Aluminium benetzen und fest haften. 2. Es darf, nachdem die Löthung der Luft ausgesetzt ist, nicht abgehen. 3. Es muſs so hämmerbar und so hart wie Aluminium sein. 4. Es muſs einen niederen Schmelzpunkt haben. 5. Es muſs dieselbe Farbe wie Aluminium haben und darf dieselbe nicht verändern. 6. Es muſs für den allgemeinen Gebrauch wohlfeil sein. Nach längerem Experimentiren erhielt Verfasser ein solches Loth, indem er 1 Thl. Aluminium, 1 Thl. Phosphorzinn (10 proc.), 8 Thle. Zink und 32 Thle. Zinn zusammenschmolz. Verfasser fand nun, daſs beim Umschmelzen dieses Lothes eine noch leichter schmelzbare Legirung erhalten wurde. Diese leichter schmelzende Legirung wurde als besseres Loth als die ursprüngliche Legirung erkannt und

[1]) D. R.-P. Nr. 83109. — [2]) D. R.-P. Nr. 83638. — [3]) J. Frankl. Inst. 140, 351—355.

deshalb analysirt. Sie entsprach annähernd der Formel Sn_4Zn_3. Es wurden deshalb zur Bereitung des neuen Lothes die obigen Bestandtheile in den Verhältnissen 1:1:11:29 statt 1:1:8:32 angewandt. Dieses Loth ist in Deutschland, Schweiz, England und Amerika viel im Gebrauch. *Tr.*

R. J. Roman. Loth für Aluminium oder Aluminiumlegirung [1]). — Das Loth enthält 2 Proc. Silber, 5 Proc. Ni, 9 Proc. Al, 34 Proc. Sn, 50 Proc. Zn und kann ohne Flufsmittel benutzt werden. *Op.*

Otto Nicolai. Loth oder Flufsmittel zum Löthen von Aluminium [2]). — Eine Mischung von Chlorzink oder Chlornatrium wird auf die Löthstelle gebracht, worauf die zu verbindenden Aluminiumtheile mittelst einer Stichflamme in gewöhnlicher Weise zusammengelöthet werden. *Op.*

Charles Margot. Galvanische Verkupferung von Aluminium [3]). — Das Ueberziehen von Aluminium mit anderen Metallen hat bis heute keine einwandfreien Resultate ergeben, wahrscheinlich weil die angewandten Bäder das Aluminium corrodiren und weil das Aluminium sich mit einem Häutchen von Al_2O_3 bedeckt und somit einen vollständigen Contact der metallischen Oberflächen verhindert. Entweder setzt sich das auf dem Aluminium niedergeschlagene Metall pulverförmig ab oder wenn ein Ueberzug entstanden ist, blättert er ab. Auf Grund vieler Versuche erzielte Verfasser eine Verkupferung, die sich als brauchbar erwies. Er fafst die zu diesem Zwecke nöthigen Vorschriften in folgendem Resumé zusammen: 1. Abbeizen mittelst einer Alkalicarbonatlösung, um die Oberfläche des Aluminiums gestreift und porös zu machen. 2. Starkes Waschen mit fliefsendem Wasser, Eintauchen in eine heifse Lösung von Salzsäure (1:20). 3. Oberflächliches Waschen mit reinem Wasser. 4. Einstellen in ein Bad einer wenig concentrirten, schwach angesäuerten Kupfersulfatlösung bis zum Auftreten eines gleichförmigen Niederschlages. 5. Waschen von Neuem mit viel Wasser, um jede Spur von Chlor zu beseitigen. 6. Behandlung im Bad mittelst des elektrischen Stromes. Kupferhaltiges Aluminium beizt man mit verdünnter warmer Salpetersäure vor der Verkupferung. *Tr.*

A. H. Harris. Verbesserungen in der galvanischen Herstellung von Aluminiumüberzügen [4]). — Es werden Aluminium-

[1]) Engl. Pat. Nr. 17623; Chem. Soc. Ind. J. 13, 956. — [2]) D. R.-P. Nr. 81093. — [3]) Arch. ph. nat. 14, 563—567. — [4]) Engl. Pat. Nr. 4325; Chem. Soc. Ind. J. 14, 166—167.

elektroden in einem Bade angewandt, das aus einem Theil Aluminiumnitrat in der 30- bis 40fachen Menge einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfat besteht. Das Gemisch wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und kann mit 2 bis 3 Unzen Cyankali auf 30 bis 40 Gallonen Lösung versetzt werden. *Op.*

Carl Tunstill John Oppermann. Verfahren, Aluminium auf galvanischem Wege mit Metall zu überziehen [1]. — Um den Aluminiumgegenstand mit einer festhaftenden Metallschicht auf galvanischem Wege zu überziehen, wird derselbe nach sorgfältiger Reinigung zunächst in ein Bad, bestehend aus einer Lösung eines Quecksilbersalzes in Cyankalium, getaucht, dann in Wasser gewaschen und nun erst als Kathode in einem das niederzuschlagende Metall in Lösung enthaltenden galvanischen Bade gewöhnlicher Zusammensetzung der eigentlichen Galvanisirung unterworfen. Zur besseren Reinigung der Aluminiumoberfläche kann dem Vorbade eine geringe Menge Ammoniak zugefügt werden. *Op.*

Balland. Ueber Utensilien von Aluminium [2]. — Verfasser weist darauf hin, dafs das Aluminium in der französischen Armee auf Veranlassung des Kriegsministers vielfache Verwendung zu Geräthen gefunden hat, und beschreibt Untersuchungen, die er mit solchen Aluminiumgeräthschaften angestellt hat. Wasser scheint hauptsächlich dann auf das Metall einzuwirken, wenn dasselbe Verunreinigungen, wie Eisen, Kohlenstoff, Silicium u. s. w., enthält. Noch leichter erfolgt unter den genannten Umständen die Einwirkung von Salzwasser. Die erwähnten Unreinigkeiten hat man bis zu einem Gehalte von 8 Proc. beobachtet, doch giebt es auch schon Aluminium, das nicht mehr als 0,7 bis 0,9 Proc. Unreinheiten enthält. Löthungen und Verzierungen mit fremden Metallen sind daher bei der Herstellung von Speisegeräthschaften zu vermeiden. *Tr.*

Hermann van Gelder. Untersuchung einer Aluminiumfeldflasche [3]. — Als Verfasser eine Aluminiumfeldflasche wochenlang mit destillirtem Wasser, Regenwasser, Leitungswasser, dünnem Essig und Bier behandelte, ergab sich, dafs alle die genannten Flüssigkeiten etwas Aluminium aufnehmen, theils in Lösung, theils als flockigen Niederschlag ausscheiden. *Tr.*

Ed. Donath. Zum Verhalten und zur Anwendung des Aluminiums [4]. — Nach den Versuchen des Verfassers wird Alu

[1]) D. R.-P. Nr. 82423. — [2]) Compt. rend. **121**, 381—383; J. Pharm. Chim. [6] 2, 392—396. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 117—120; Ref.: Chem. Centr. **66**, I, 1126. — [4]) Dingl. pol. J. **295**, 18—21; Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 141.

miniumhartblech durch luftfreies, kochendes destillirtes Wasser nicht verändert, während es von kochendem natürlichen Wasser mehr oder weniger angegriffen wird. Da die Chloride und Sulfate der Alkalien, sowie freie und halbgebundene Kohlensäure keinen bedeutenden Einfluſs auf das Aluminium haben sollen, so hat Verfasser noch das Verhalten der Sulfate und Chloride der alkalischen Erden, der salpetrigsauren und salpetersauren Salze, sowie der organischen Sustanzen gegen Aluminium geprüft. Am stärksten ist die Corrosion bei den Nitraten und Nitriten. Auch das Verhalten des Aluminiums gegen Fette und Fettsäuren ist untersucht worden. Bei Zutritt von Luft sind dieselben ohne jede Einwirkung und dürfte deshalb das Aluminiummetall sich zur Erzeugung von Versandgefäſsen für Fette und fettreiche Producte eignen. Da auch von Carbolsäure das Aluminiummetall kaum nennenswerth angegriffen wird, so schlägt Verfasser vor, dasselbe zu Destillirapparaten für Carbolsäure zu verwenden. *Tr.*

Zmerzlikar. Bemerkungen zu obiger Arbeit von E. Donath[1]). — Verfasser theilt mit, daſs die Angabe von Donath, wonach Aluminium von Phenol nicht angegriffen werde, sich nicht bestätigt, sondern daſs sich vielmehr das Metall unter stürmischer Reaction und Wasserstoffentwickelung löse. Die Idee, das theure Silber bei Destillationsapparaten für Phenol durch Aluminium zu ersetzen, ist daher praktisch nicht verwerthbar gewesen. Ueber die Körper, welche das Aluminiumphenolat bei der Destillation ergab, soll später berichtet werden. *Tr.*

A. Liversidge. Ueber die Corrosion von Aluminium[2]). — Verfasser hat das Verhalten von Aluminiumblech gegen Wasser und Salzlösungen geprüft und gefunden, daſs das Metall angegriffen wird. Absolut reines Metall soll an der Luft sich nicht verändern, aber das beste zugängliche Aluminium ist in dieser Hinsicht sehr gering. Das Handelsmetall verliert seinen Glanz und erscheint äuſserlich bald wie altes Zink. Da Aluminium, wie neuerdings nachgewiesen ist, von Seewasser angegriffen wird, so dürfte es kein geeignetes Material für Torpedos und andere Boote sein, was man früher annahm. *Tr.*

L. Hugounenq. Einwirkung von Wasser und Alkohol auf Handelsaluminium in Gegenwart anderer Metalle[3]). — Verfasser hat an Instrumenten, die zum Theil aus Aluminium bestanden und sich in 92proc. Alkohol befanden, die Beobachtung gemacht,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 468. — [2]) Chem. News 71, 134. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 537—539.

dafs das polirte Aluminium sich corrodirt, während gelatinöse Flocken von Thonerde sich Anfangs an den Instrumenten, später am Boden des Gefäfses, in dem die Instrumente aufbewahrt waren, absetzten. Verfasser hat nun mit reinem Alkohol, 92 proc. Alkohol und Wasser das Verhalten gegen Aluminium in Gegenwart von anderen Metallen geprüft. Reines Aluminium wird sehr schwer von Wasser angegriffen, Handelsaluminium leicht unter Wasserstoffentwickelung, und zwar bilden sich die meisten Niederschläge von Aluminiumoxyd immer an solchen Stellen, wo sich Unreinheiten, wie Eisen, Silicium, befinden. Weniger energisch erfolgt der Angriff bei 92 proc. Alkohol. In Berührung mit Platin, Zinn, Gold, Silber, Quecksilber, Messing, Kobalt und Chrom wird Aluminium in Wasser, 92 proc. oder absolutem Alkohol gleich stark angegriffen, aber im Verhältnifs weniger intensiv bei den letzten beiden Metallen (Cr, Co). In Gegenwart von Kupfer ist in Wasser und starkem Alkohol die Reaction so energisch, dafs das Metallblech sich in wenigen Tagen mit einer dicken Schicht von Aluminiumoxyd bedeckt. Weniger stark ist die Wirkung bei absolutem Alkohol. In derselben Weise verhält sich Blei, Wismuth, Zink, Nickel und Eisen. In Gegenwart von Cadmium wird Aluminium kaum angegriffen. Wahrscheinlich sind diese Erscheinungen die Folge von elektrischen Reactionen, bei denen Aluminium die Rolle des negativen Poles spielt. Verschieden ist die Art, wie sich das Aluminiumoxyd abscheidet. In Alkohol bilden sich weifsblaue, gelatinöse, durchscheinende Flocken, in Wasser weifse, opake, körnige Efflorescenzen. *Tr.*

Henri Moissan. Ueber die Gegenwart von Natrium in Aluminium, das durch Elektrolyse bereitet ist [1]). — Schon früher (Compt. rend. **119**, 12) hatte Verfasser in dem industriellen Aluminium Stickstoff und Kohlenstoff nachgewiesen. Neuerdings ist nun als weitere Verunreinigung in einer gewissen Anzahl von Aluminiumproben Natrium vom Verfasser erkannt worden, und zwar betrug der Gehalt 0,1 bis 0,3 Proc., eine ältere Sorte enthielt sogar 0,42 Proc. Enthält nun das Aluminium eine geringe Menge Natrium, so wird es durch kaltes Wasser erst langsam, schliefslich aber stärker angegriffen. Es bildet sich wenig Alkali und dieses greift das Metall an unter Bildung von Aluminat. Das Natriumaluminat zersetzt sich dann durch das Wasser unter Bildung von Aluminiumoxyd und Aetznatron. Riche hat behauptet, dafs Legirungen von Aluminium und Zinn schon Wasser bei

[1]) Compt. rend. **121**, 794—798.

gewöhnlicher Temperatur zersetzten. Verfasser hat nun eine solche Legirung, die 6 Proc. Zinn enthielt, mit Aluminiummetall dargestellt, das vollkommen frei von Natrium war, konnte jedoch unter diesen Umständen die Behauptung von Riche nicht bestätigt finden. Verfasser weist dann ferner darauf hin, dafs viele aus nicht völlig homogenem Aluminium gefertigte Gegenstände, wenn sie längere Zeit mit Wasser in Berührung bleiben, Veranlassung zur Bildung von Aluminiumoxydhydrat geben, während ein sehr homogenes Metall, das weder Stickstoff, noch Kohlenstoff, noch Natrium enthält, von Wasser nicht verändert wird. Aehnlich verhält sich solches Metall gegen verdünnten Alkohol. Da ferner Aluminium grofse Neigung hat, mit anderen Metallen elektrische Paare zu bilden, so verwende man es immer nur für sich allein. *Tr.*

A. Riche. Untersuchungen über die Legirungen des Aluminiums [1]). — Da Zinn in Folge seiner ungenügenden Härte sich zur Erzeugung von Gefäfsen oder Blech, die Druck oder Stofs auszuhalten haben, nicht eignet, Zinn-Bleilegirungen aber vom hygienischen Standpunkte in vielen Fällen zu verwerfen sind, so hat Verfasser versucht, ob dem Zinn zugesetztes Aluminium eine harte, dauerhafte Legirung hervorruft. Er hat zu diesem Zwecke geringe und auch gröfsere Mengen Aluminium mit dem Zinn legirt, aber nur Legirungen dabei erhalten, die viel energischer von verschiedenen Reagentien angegriffen werden als das Zinn bezw. das Aluminium für sich. Sie sind brüchig, wirken, wenn der Aluminiumgehalt 15 bis 50 Proc. beträgt, sehr energisch zersetzend auf Wasser ein unter Wasserstoffentwickelung. Während Zinn sowohl als auch Aluminium von kalter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, wird die Legirung dieser beiden Metalle durch diese Säure heftig angegriffen. Verfasser weist darauf hin, dafs man aus den angeführten Gründen Zinn beim Löthen von Aluminium vermeiden müsse. *Tr.*

Henri Moissan. Verfahren zur Darstellung von Legirungen [2]). — Um die schwer schmelzbaren Metalle, wie Molybdän, Titan, Chrom u. s. w., in Eisen, Kupfer oder andere Metalle oder Legirungen einzuführen, werden dieselben in Form von Aluminiumlegirungen jenen Metallen bezw. Legirungen zugesetzt. *Op.*

R. J. Roman. Eine neue Aluminiumlegirung [3]). — Eine Legirung, bestehend aus 0,375 Proc. Cu, 0,105 Proc. Sn, 1,442 Proc. Sb, 0,038 Proc. W und 98,040 Proc. Al, wird bereitet, indem man Wolframsäure mit einer gleichen Menge Kryolith zusammenschmilzt

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 5—11. — [2]) D. R.-P. Nr. 82694. — [3]) Engl. Pat. Nr. 19543; Chem. Soc. Ind. J. 13, 956.

und bei 1200° C. so viel Aluminium hinzufügt, dafs eine Legirung von Aluminium mit 10 Proc. Wolfram entsteht. Diese Legirung wird mit einer zweiten Legirung aus gleichen Theilen Kupfer und Aluminium und mit so viel reinem Aluminium, Zinn und Antimon geschmolzen, dafs die entstehende Legirung die angegebene Zusammensetzung besitzt. *Op.*

R. J. Roman. Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegirung [1]). — Die Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegirung wird in der Weise hergestellt, dafs gesondert eine Wolfram-Aluminiumlegirung mit 10 Proc. Aluminium und eine Kupfer-Aluminiumlegirung hergestellt werden. Beide Legirungen werden sodann mit einander vermischt und so viel Aluminium hinzugefügt, dafs die resultirende Wolfram-Kupfer-Aluminiumlegirung nicht weniger als 94 bis 95 Proc. Aluminium enthält. Die Legirung ist sehr säurebeständig und kann ohne Schwierigkeit jeder mechanischen Bearbeitung unterworfen werden. *Op.*

Joseph Richards. Der Corrosionswiderstand von einigen hellen Aluminiumlegirungen [2]). — Da das reine Aluminiummetall zu weich ist, so giebt man gewisse Zusätze zu dem reinen Metall, um es hart zu machen. Als solche benutzt man Kupfer, Neusilber u. s. w. Verfasser hat nun an Legirungen mit 3 Proc. Kupfer, oder 3 Proc. Neusilber, oder 3 Proc. Nickel, oder 2 Proc. Titan das Verhalten gegen 3 proc. Kalilauge, 3 proc. Salzsäure, concentrirte Salpetersäure, starke Essigsäure, starke Kochsalzlösung und gegen kohlensäurehaltiges Wasser geprüft. Hieraus ergiebt sich Folgendes. Für Gefäfse, bei denen das Metall mit Alkali in Berührung kommt, z. B. Waschgefäfse, setzt das reine Metall der Corrosion mehr Widerstand entgegen als irgend eine der geprüften Legirungen. Titanlegirung empfiehlt sich für Gefäfse, die mit freier Salzsäure in Berührung kommen können. Reines Aluminium widersteht der Salpetersäure besser als die genannten Legirungen. Der Essigsäure gegenüber verhalten sich die Legirungen ziemlich gleich, obenan steht allerdings das reine Metall. Aehnlich ist es bei Kochsalz. Für kohlensäurehaltiges Wasser sind die Kupfer- und die Titanlegirungen zu empfehlen. Die Neusilberlegirung ist weifser an Farbe als das reine Aluminium, ist härter und in dünnen Blättern so elastisch wie Stahl. *Tr.*

Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann. Amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel [3]). — Das

---

[1]) D. R.-P. Nr. 82819. — [2]) J. Frankl. Inst. 139, 69—72. — [3]) Ber. 28, 1323—1327.

amalgamirte Aluminium, bei dem die Wirkung des Quecksilbers nur eine katalytische ist, während das Aluminium bei Gegenwart von Wasser im Sinne der Gleichung: $Al + 3 H_2O = Al(OH)_3 + H_3$ reagirt, wird in folgender Weise bereitet. Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zur starken Wasserstoffentwickelung angeätzt, oberflächlich mit Wasser abgespült und dann eine bis zwei Minuten mit einer $^1/_2$ proc. Sublimatlösung behandelt. Diese gesammten Operationen werden dann in Kürze wiederholt, um den zunächst auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, dann spült man mit Wasser, Alkohol und Aether ab und verwahrt die Späne unter leicht siedendem Petroläther. Ein derartig bereitetes amalgamirtes Aluminium läfst sich nicht blofs zu allen möglichen Reductionsprocessen verwenden, sondern eignet sich auch als Entwässerungsmittel des Alkohols. *Tr.*

J. B. Cohen und R. Ormandy. Amalgamirtes Aluminium als Reductionsmittel [1]). — Bezugnehmend auf die Mittheilung von H. Wislicenus und L. Kaufmann (vorstehendes Referat) theilen Verfasser mit, dafs sie bereits 1889 in den Berichten der British Association S. 550 eine Abhandlung über metallisches Aluminium als chemisches Reagens veröffentlicht haben. Es handelt sich hierbei um amalgamirtes Aluminium und dessen Verwendung zu Reductionsprocessen und suchen deshalb Verfasser sich die Priorität zu wahren. *Tr.*

Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann. Notiz über die Reactionen des amalgamirten Aluminiums [2]). — Verfasser weisen darauf hin, dafs die von ihnen publicirte Reductionsmethode (vgl. oben) von mehreren Seiten Reclamationen hervorgerufen habe. Gegenüber Cohen und Ormandy (vorst. Referat), die Verfassern das Prioritätsrecht streitig machen, führen sie an, dafs ein Referat der Arbeit von Cohen und Ormandy in deutschen referirenden Zeitschriften nicht anzutreffen ist, im Uebrigen hat auch schon Cossa das amalgamirte Aluminium mit Wasser als Quelle nascirenden Wasserstoffs erwähnt bezw. vorgeschlagen. Ferner betonen Verfasser, dafs ein wesentlicher Unterschied in der Behandlung des gleichen Themas in der Verwendung des amalgamirten Aluminiums als *neutrales* Reductionsmittel liege und ist hierfür die Reduction der Ketonester, sowie die des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin ein Beleg. Dafs dieses activirte Aluminium aber auch eine Reduction unter völligem Ausschlufs von Wasser zuläfst, lehren Reductionsversuche, bei denen Nitrobenzol, Amylnitrit u. s. w. mit

[1]) Ber. 28, 1505—1506. — [2]) Daselbst, S. 1983—1986.

viel entwässertem Alkohol und Aluminium behandelt wurden. In welche Verbindung hierbei das Aluminium übergeht, mufs noch festgestellt werden. *Tr.*

D. A. Peniakoff. Verfahren zur Darstellung von **Alkalialuminat**[1]. — Bauxit oder andere thonerdehaltige Verbindungen (wie z. B. Aluminiumsulfat) werden mit Alkalisulfat bei Gegenwart von Schwefelalkalien oder Pyriten geglüht:

$$4\,Al_2O_3 + 3\,Na_2S + 9\,Na_2SO_4 = 8\,Al(ONa)_3 + 12\,SO_2,$$
$$11\,Al_2O_3 + 6\,FeS_2 + 33\,Na_2SO_4 = 22\,Al(ONa)_3 + 3\,Fe_2O_3 + 45\,SO_2.$$

Das entwickelte Schwefligsäuregas wird zweckmäfsig behufs Gewinnung von Alkalisulfat und Chlor mit Luft gemischt und in Gegenwart bekannter Sauerstoffüberträger (z. B. BaO_2) auf Alkalichlorid in bekannter Weise zur Einwirkung gebracht. *Op.*

L. M. Dennis. Ueber **krystallisirtes Aluminiumchlorid**[2]. — Verfasser erhielt dasselbe, indem er in eine mit concentrirter Salzsäure versetzte Lösung, welche durch Behandeln von unreinem, wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Wasser und Filtriren durch Glaswolle hergestellt war, unter starker Abkühlung (Eis und Salz) trockenes Salzsäuregas einleitete. Es scheiden sich hierbei feine weifse Krystalle ab, deren Analyse zu der Formel $AlCl_3 + 6\,H_2O$ führte. Das Chlorid wasserfrei darzustellen, gelang dem Verfasser nicht. Von den Krystallen, die als hexagonale Prismen zweiter Ordnung von Rhomboëderflächen begrenzt erscheinen, ist eine krystallographische Bestimmung in der Arbeit noch angeführt. *Tr.*

J. M. Stillmann und Minnie B. Yoder. Ueber die Verbindung von **wasserfreiem Ammoniak- und Aluminiumchlorid**[3]. — Durch Sublimation gereinigtes Aluminiumchlorid absorbirt, wenn man längere Zeit trockenes Ammoniakgas überleitet, 6 Mol. NH_3 und führt zu dem Körper $AlCl_3 . 6\,NH_3$, der ein weifses Pulver darstellt, das durch Wasser in Aluminiumhydroxyd verwandelt wird. Leitet man trockene Luft über die Verbindung $AlCl_3 . 6\,NH_3$ bei Temperaturen zwischen 20 und 120°, so stimmen die Analysen der Reactionsproducte, abgesehen von dem zu niedrig gefundenen Ammoniakgehalt, annähernd auf die Formel $AlCl_3 . 5\,NH_3$. Erhitzt man die Verbindung $AlCl_3 . 6\,NH_3$ längere Zeit auf 200 bis 240° in einem Wasserstoffstrome, so entsteht $AlCl_3 . 2\,NH_3$, während man beim Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrome die Verbindung $AlCl_3 . 5\,NH_3$ erhält. *Tr.*

---

[1] D. R.-P. Nr. 80063. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 9, 339—341. — [3] Amer. Chem. J. 17, 748—753.

V. Thomas. Einwirkung von Stickoxyd auf einige Metallchloride: Chloride des Wismuths und Aluminiums [1]). — Bringt man trockenes Wismuthchlorid in einen Ballon, der mit reinem Stickoxyd gefüllt ist, und läfst es einige Tage mit diesem Gase in Berührung, so bildet sich die Verbindung $BiCl_3 . NO$. Diese Verbindung besteht aus einem gelben, sehr homogenen Pulver, das sehr begierig Feuchtigkeit anzieht. Wasser zersetzt sie unter Gasentwickelung und Bildung von basischen Wismuthsalzen. In analoger Weise gelingt es, aus durch wiederholte Sublimation gereinigtem Aluminiumchlorid die Verbindung $Al_2Cl_6 . NO$ darzustellen. Dieselbe zeigt schwach violette Färbung, ist vielleicht noch hygroskopischer als die entsprechende Wismuthverbindung, raucht an der Luft und verliert NO. Mit Wasser in Berührung gebracht, verflüchtigt sich ein grofser Theil des Aluminiumchlorides. *Tr.*

Panfiloff. Die Hydrate des Aluminiumbromids und -jodids mit 15 Mol. Wasser [2]). — Als Ausgangsproduct zur Herstellung der ersten Verbindung diente das gewöhnliche Hydrat des Aluminiumbromids, $AlBr_3 . 6H_2O$. Die Lösung dieses Salzes von der Stärke 46 Proc. des wasserfreien Salzes, mit einer $CaCl_2$-Kältemischung abgekühlt, verwandelte sich in eine krystallinische Masse, wobei die Temperatur von — 18° auf — 9° stieg. Durch Impfung einer verdünnteren Lösung mit diesen Krystallen liefs sich das gesuchte Hydrat als eine Masse durchsichtiger, farbloser, nadelförmiger Krystalle ausscheiden, welche bei — 10° durch Fliefspapier ausgeprefst wurden. Die Analyse ergab die Formel $AlBr_3 . 15H_2O$. Die Krystalle schmelzen bei ca. — 7,5° und verwandeln sich bei — 5° in trübe Tropfen, bei 0° in eine klare Flüssigkeit. Zur Darstellung der entsprechenden Jodverbindung wurde ein Gemisch von Jod und Aluminium mit etwas mehr als 15 Mol. Wasser im Kolben erwärmt, bis die Reaction so heftig wurde, dafs man das Gefäfs abkühlen mufste. Die so gebildete Lösung AlJ_3 krystallisirte beim Verdunsten über Schwefelsäure nicht aus. Aus einer concentrirteren Lösung von 58 Proc. AlJ_3 liefsen sich beim Abkühlen Krystalle ausscheiden. Nach dem oben angeführten Verfahren gewann Verfasser schwach gelb gefärbte, lange, dünne Nadeln, die bei ca. — 25° zu schmelzen anfangen und bei — 18° sich in eine Flüssigkeit verwandeln. Die annähernde Analyse macht die Formel $AlJ_3 . 15H_2O$ sehr wahrscheinlich. *Tit.*

D. A. Peniakoff. Verfahren zur Darstellung von Schwefel-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1009—1010. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 77—80.

aluminium [1]). — Man erhitzt Thonerdesulfat mit Schwefelkohlenstoff oder Kohlenoxysulfid, wobei die Reaction leicht und bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur nach der Gleichung: $Al_2(SO_4)_3 + 6\,CS_2 = Al_2S_3 + 6\,CO_2 + 12\,S$ vor sich geht. Das Schwefelaluminium soll besonders zur Erzeugung von Aluminium Verwendung finden. *Op.*

Ernest Schlumberger. Ueber einige Aluminiumverbindungen [2]). — Fügt man zu einer kalten Lösung von Alaun 4,5 Mol. Aetzkali [4,5 KOH auf 1 $Al_2(SO_4)_3$], so reagirt die Mischung sauer, nimmt man 5 Mol. KOH, so zeigt ein Tropfen der Mischung neutrale Reaction. Der Niederschlag reagirt schwach sauer, das Filtrat neutral und wird letzteres weder durch Ammoniumcarbonat, noch durch Chlorammon gefällt. Bei 6 Mol. KOH wird die Flüssigkeit alkalisch, das Filtrat vom Niederschlage giebt dann mit Chlorammon eine Fällung. Hieraus geht hervor, dafs 1 Mol. Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, 5 Mol. KOH zur vollständigen Ausfällung benöthigt. Diese Fällung enthält Aluminium und Schwefelsäure im Verhältnifs $2\,Al_2 : SO_4$ und ist hinlänglich beständig. Wäscht man die Fällung aus, so nimmt die Beständigkeit ab in dem Mafse, wie das Alkalisulfat verschwindet. Unter Einhaltung von besonderen Vorsichtsmafsregeln läfst sich diese Fällung jedoch ohne wesentliche Zersetzung isoliren und bildet dann nach dem Trocknen weifse, zerreibliche Stücke, die ein *basisches Aluminiumsulfat, Sulfodialuminiumhydrat*, darstellen von der Formel:

$$\begin{array}{l} Al_2 \begin{array}{l}(OH)_5 \\ \end{array} \\ \quad\;\; SO_4 \quad 2\,H_2O. \\ Al_2 \Big| (OH)_5 \end{array}$$

Bei 100 bis 130° verliert das Salz 2 Mol. Wasser. Es ist leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure, langsam löslich in Essigsäure. Einer Alaunlösung gegenüber verhält sich Ammoniak analog der Kalilauge, bei 5 Mol. ist die Fällung vollständig und identisch mit derjenigen, die man mittelst KOH erhält. Ein Unterschied zeigt sich nur in der verminderten Löslichkeit der Fällung im überschüssigen Ammoniak. Auch durch Erhitzen einer Alaunlösung mit Alkalihydroxyd bezw. -carbonat erhält man obiges basische Sulfat. Fällt man Aluminiumsalze in der Kälte mit Alkalicarbonaten oder behandelt man Alkalialuminate mit Kohlensäure, so erhält man nie reines Hydrat, sondern immer eine kohlensäurehaltige Fällung. Wendet man Alkalicarbonat im

[1]) D. R.-P. Nr. 79781. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 41—65.

Ueberschufs an und läfst es auf Alaunlösung längere Zeit einwirken, so gelangt man zu einem *basischen Aluminiumcarbonat*, $Al_4(OH)_{10}.CO_3.H_2O$. Ein normales Hydrat von der Formel $Al_2(OH)_6$ rein zu isoliren, gelang dem Verfasser nicht. Er erhielt wohl ein Product, das einige Eigenschaften des normalen Hydrates zeigte, es löste sich z. B. leicht und vollkommen in mäfsig concentrirten Mineralsäuren, aber es enthielt Säure, die von den zur Bereitung angewandten Verbindungen stammte. Andere Producte enthielten keine Säure, waren aber in der Kälte nicht vollkommen in Säure löslich und hinterliefsen beim Glühen mehr Al_2O_3, als der Formel des normalen Hydrates entspricht. Schliefslich konnten auch säurehaltige Producte erhalten werden, die in Säuren nicht völlig sich auflösten und beim Calciniren einen zu hohen Aluminiumgehalt ergaben. Gleichzeitig mit dem normalen Aluminiumhydroxyd bilden sich ein oder mehrere Hydrate, die weniger Wasser als das normale Hydrat besitzen und durch die Eigenschaft charakterisirt sind, mit verdünnter Salzsäure colloidale Lösungen zu geben. Verfasser beschreibt dann die Bereitung eines *Hydrates* von der Formel $Al_6O_{14}H_{10}$, das in der Kälte weder von concentrirten Mineralsäuren, noch von Aetzkali gelöst wird. In verdünnter Salzsäure (1 Proc.) löst sich das Hydrat hingegen bereits in der Kälte und liefert beim Eindunsten eine gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse von der Formel $Al_6O_{14}H_{10}.HCl$. Durch viele Salze sowie concentrirte Säuren wird die Lösung des Chlorides gefällt. Dialysirt man die Lösung des Chlorides, so kommt man zu einer Lösung eines Hydrates, das weniger Salzsäure enthält als die ursprüngliche Menge, die zum Lösen des Hydrates nöthig war. In dieser Lösung ist die Salzsäure in mehr oder weniger verkappter Form enthalten, denn sie wird nicht unmittelbar durch Silbernitrat gefällt. Analog der Salzsäure verhält sich das Hydrat $Al_6O_{14}O_{10}$ gegenüber der Salpetersäure, während es von Essigsäure schwieriger gelöst wird. Wenn man bei Siedetemperatur eine Alaunlösung mit einer Menge Kalilauge, die die zur Sättigung der Schwefelsäure nöthige Menge um 8 bis 10 Proc. überschreitet, fällt und das Sieden während einer gewissen Zeit fortsetzt, so erhält man in Anbetracht des gebildeten Aluminates Hydrate, die bei der Calcinirung 76,6 und 79,8 Proc. Al_2O_3 ergeben, während das obige Hydrat $Al_6O_{14}H_{10}$ 77,27 Proc. Al_2O_3 liefert. Die Eigenschaften solcher Hydrate sind sehr ähnlich denjenigen von $Al_6O_{14}H_{10}$. Die verschiedenen colloidalen Hydrate, die Verfasser erhalten hat, scheinen als Beizen keine Rolle spielen zu können. Man kennt ja auch schon lange in den Färbereien den verderblichen Einflufs,

den auf Aluminiumbeize, die schon fixirt, aber noch nicht gefärbt ist, alkalische Bäder, z. B. Kalkmilch oder lang anhaltende Einwirkung von Wasserdampf, ausüben. *Tr.*

J. Gadamer. Ueber das Verhalten des Kaliumchromates gegen Aluminiumsulfat[1]). — Verfasser hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob das chromsaure Kalium im Stande ist, im Kalialaun das schwefelsaure Kali zu vertreten. Als zu diesem Zwecke Lösungen (1:5) von Aluminiumsulfat und Kaliumchromat gemischt wurden, schieden sich beim freiwilligen Verdunsten erst Krystalle von gewöhnlichem Kalialaun, dann von Kaliumdichromat, schliefslich basisches Aluminiumsulfat ab, während freie Chromsäure bei der Umsetzung noch aufserdem auftritt. Die Reaction scheint im Sinne der nachstehenden Gleichung verlaufen zu sein: $5[Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O] + 5K_2CrO_4 = [Al_2(SO_4)_3 . Al_2(OH)_6 + 9H_2O] + 3[Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O] + 2K_2Cr_2O_7 + CrO_3 + 6H_2O$. Es besitzt daher das chromsaure Kalium nicht die Fähigkeit, das Kaliumsulfat im Alaun zu vertreten. *Tr.*

David Paterson. Efflorescenz von Eisenaluminiumsulfat auf Ziegeln, die Schwefeldioxyd ausgesetzt sind[2]). — An Ziegelsteinen einer Kammer, in der Wolle mit Schwefeldioxyd gebleicht wurde, hat Verfasser eine Efflorescenz beobachtet, die nach der Analyse der Formel $Al_2(SO_4)_3, FeSO_4 . 24H_2O$ entspricht. Das Salz bildet eine weifse, asbestähnliche, krystallinische Masse und ist identisch mit dem Salze, das man häufig in vulcanischen Gegenden antrifft. Die Analysen stimmen mit denjenigen eines Productes aus Island überein, das von Forchammer analysirt worden ist. *Tr.*

Ad. Carnot. Ueber die Zusammensetzung einiger Aluminiumphosphate [Wawellit, Türkis, Odontolith][3]). — Verfasser hat verschiedene Aluminiumphosphate analysirt. Vier Wawellitproben führten bei der Analyse zu Resultaten, die sich durch die Formel $2(P_2O_5Al_2O_3) + Al_2(O_3, Fl_6) + H_2O$ ausdrücken lassen. Fluor scheint einen Theil des Sauerstoffs des Aluminiumoxydes zu vertreten. Die orientalischen Türkise erwiesen sich als fluorfrei, nur in einer Probe konnte eine Spur nachgewiesen werden, doch enthielt diese auch eine nicht unbeträchtliche Menge Kalk. In den anderen Proben war kein Kalk, sondern nur Oxyde des Kupfers und Eisens, letzteres als Oxydulsalz. Kupfer scheint ein constantes Element der orientalischen Türkise zu sein. Die meisten Türkise enthalten 18 bis 20 Proc. gebundenes Wasser. Die abendländischen

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 49, 679—680. — [2]) Chem. News 72, 289. — [3]) Ann. min. [9] 8, 321—328.

Türkise oder Odontolithe zeigen sehr verschiedene Zusammensetzung. Infiltrationswässer haben auf Kalkphosphat von thierischen Zähnen eingewirkt und so sind Aluminium- und Eisenphosphat entstanden. Auch Fluorcalcium enthalten sie. Die Anwesenheit von Fluorcalcium und von Calciumcarbonat unterscheiden die Odontolithe von den wahren Türkisen. *Tr.*

A. Andouard. Untersuchung über den landwirthschaftlichen Werth des Aluminiumphosphates von Grand Connétable[1]. — Verfasser hat an Topfculturen die Assimilirbarkeit des Phosphates von Grand Connétable mit derjenigen der bekannten fossilen Kalkphosphate verglichen. Als Pflanzen dienten Balsamin, Sommerflachs, Buchweizen und weifser Senf. Alle Gewächse gediehen mit dem genannten Phosphat ungleich rascher als mit anderen Phosphaten, auch waren sie im ersteren Falle stickstoff- und phosphorsäurereicher. In einer Tabelle sind für Balsamin die mit den verschiedenen Phosphaten erhaltenen Resultate zusammengestellt. *Tr.*

Arm. Gautier. Ueber den landwirthschaftlichen Werth der Aluminiumphosphate. Bemerkungen zu der Mittheilung von Andouard[2]. — Verfasser bemerkt zu der citirten Abhandlung Folgendes. Es ist Thatsache, dafs der Minervit, $(PO_4)_2Al_3 + 7H_2O$, sowie alle Aluminiumphosphate, die mehr oder weniger amorph sind und die durch Zersetzung von Guano und anderen thierischen oder pflanzlichen Stoffen entstanden sind, während das Aluminium indirect dem umgebenden Felsen entstammt (Phosphate des Aluminiums von Minerva, von den Inseln Connétable, Alta Vala, de Redonda und von der Küste von Peru), leicht assimilirbar für den Boden sind. Diese Eigenschaft gilt aber nicht für ältere krystallisirte Doppelphosphate des Calciums und Aluminiums, wie Cirrholith oder Tavistokit, oder für krystallisirte Aluminiumphosphate (Variscit, Callaïnit, Wawellit u. s. w.). *Tr.*

Ad. Carnot. Ueber ein Lager von Aluminiumkaliumphosphat in Algerien und über die Entstehung dieser Mineralien[3]. — Im Departement Oran in Algerien hat man eine gewisse Art von Phosphatlagern entdeckt, von denen die meisten zusammengewachsene Kalkphosphate, häufig ein wenig aluminiumhaltig sind und die Spalten und Grotten in dem oberen tertiären Terrain ausfüllen und deren quaternärer Ursprung durch vorgefundene Fossile belegt wird. In einzelnen Lagern sind auch Aluminium-

---

[1] Compt. rend. 120, 337—339. — [2] Daselbst, S. 356—358. — [3] Daselbst 121, 151—155.

phosphate erkannt worden, so z. B. in einem Lager, das sich im Gebiete der Gemeinde von Misserghin, 10,4 km von Oran, nahe bei Tour-Combes befindet. Verfasser hat solche Phosphate, die sich als aluminium- und kaliumhaltig erwiesen, analysirt und sie verglichen mit den Aluminiumphosphaten, die von Armand und Gaston Gautier in der Grotte von Minerve (Hérault) entdeckt worden sind. Auf Grund der beim Studium der Grotte von La Tour-Combes beobachteten Thatsachen und der Producte, die der Grotte entnommen sind, kommt Verfasser zu dem Resumé, dafs es Wasserinfiltrationen sind, die sich nach dieser Grotte gezogen haben und Zersetzungsproducte von organischen Stoffen zugeführt haben, welche die Lösung von mineralischen Körpern der Oberfläche bedingten. *Tr.*

Theodore William Richards. Die Zusammensetzung atheniensischer Töpferwaaren [1]). — Verfasser giebt die Analyse eines Vasenfragmentes von altatheniensischer Töpferei. Diese Probe enthielt 56,00 Proc. SiO_2, 17,15 Proc. Al_2O_3, 8,64 Proc. Fe_2O_3, BaO Spur, 6,05 Proc. CaO, 4,63 Proc. MgO, 2,80 Proc. K_2O, 0,84 Proc. Na_2O, Wasserverlust bei 105° = 0,70 Proc., bei Rothgluth 3,31 Proc. Verfasser führt dann noch einige Analysen von anderen Töpfereiwaaren an, die gleichfalls aus Athen stammen. Der Unterschied in der Zusammensetzung ist nicht bedeutend und glaubt daher Verfasser, dafs diese bisher untersuchten Proben Producte localer Töpferei sind. *Tr.*

Albrecht Stein. Verfahren zur Herstellung von Cement und sonstigen hydraulischen Bindemitteln [2]). — Dem zum Brennen fertig vorbereiteten Rohmaterial wird granulirte, ungemahlene Hochofenschlacke — sogenannter Schlackensand — zugesetzt und dieses Gemisch dem Brennprocesse unterworfen. Der beigemengte Schlackensand bewirkt, dafs die gesinterte Cementmasse beim Abkühlen mürbe wird und in kleine Stücke zerfällt, wodurch die kostspielige Vorzerkleinerung vermieden und die Masse direct den Feinmahlapparaten zugeführt werden kann. *Op.*

B. K. Rigby, J. A. R. Neill und A. C. Carr. Verfahren zur Herstellung von Cement aus dem Kalkschlamm der Aetznatronfabrikation [3]). — Der Natriumhydrat enthaltende Kalkschlamm wird mit Thonerde oder Thonerdeverbindungen innig gemischt und dieses Gemisch so weit erhitzt, bis dasselbe eine ganz dunkle Färbung erhält und sehr dicht wird. *Op.*

---

[1]) Amer. Chem. J. **17**, 152—154. — [2]) D. R.-P. Nr. 82210. — [3]) D. R.-P. Nr. 82499.

G. Oddo und E. Manzella. Untersuchung über einige italienische und ausländische Cemente[1]). — Verfasser haben an italienischen, deutschen und französischen Cementen die Widerstandsprobe ausgeführt und dieselben analysirt und kommen auf Grund ihrer Untersuchung zu dem Schlufs, dafs die italienischen Cemente sowohl was die Widerstandsprobe als auch die Zusammensetzung betrifft, den ausländischen Cementen nicht nachstehen. *Tr.*

G. Oddo und E. Manzella. Untersuchungen über die Phänomene während des Abbindens der Cemente[2]). — Verfasser haben italienische, deutsche und französische Cemente vor und nach dem Abbinden mit einer titrirten Kaliumcarbonatlösung geschüttelt und nach dem Schütteln die Menge des im Filtrat enthaltenen gesammten Alkalis und des gebildeten Aetzalkalis bestimmt. Das erstere bezeichnen sie als Totalalkalinität, das letztere als Alkalinität der Cemente. Sowohl langsam als rasch bindende Cemente wurden untersucht und die Resultate mit einander verglichen. *Tr.*

A. Cossa. Ueber die von Oddo und Manzella angeführten Untersuchungen von hydraulischen Cementen[3]). — Verfasser kritisirt vorstehende Untersuchungen. Genannte Autoren haben in der erstgenannten Arbeit verschiedene italienische und ausländische Cemente analysirt und an diesen Proben die Resistenzprobe ausgeführt. Verfasser meint nun, dafs man auch allein aus der genauen Zusammensetzung der hydraulischen Cemente nützliche Consequenzen über deren praktischen Werth ziehen könne, unter der Bedingung jedoch, dafs jene Consequenzen mit richtiger Kritik aus Analysenresultaten abgeleitet sind, die hinreichend zahlreich und genau ausgeführt sind; dies scheint dem Verfasser aber nicht bei der genannten Arbeit der Fall zu sein. Auch die zweite Mittheilung, welche betitelt ist: „Untersuchungen über die Phänomene während des Abbindens der Cemente“, habe keinen wissenschaftlichen Werth. *Tr.*

O. Rebufatt. Theorie und Experimente über hydraulische Cemente[4]). — Verfasser bespricht die Arbeiten von Le Chatelier und anderen Autoren über die hydraulischen Cemente und übt Kritik an der Arbeit von Oddo und Manzella. *Tr.*

Tomei. Erhärtungserscheinungen des Portlandcementes[5]). — Verfasser berichtet über die Ergebnisse von Versuchen, welche er

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 19—27; Gazz. chim. ital. 25, II, 101—113. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 38—48; Gazz. chim. ital. 25, II, 113—127. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 263—266. — [4]) Gazz. chim. ital. 25, II, 481—493. — [5]) Chemikerzeit. 19, 1005—1006.

zum Zwecke der Erklärung der Erhärtungs- und Abbindungserscheinungen mit Cement ausgeführt hat. Er hat das Verhalten des Cementes nach dem Erhärten gegenüber verschiedenen chemischen Einwirkungen studirt und versucht, ob sich bei dieser Erhärtung eine Aenderung des physikalischen Verhaltens erkennen läſst. Als Angriffsmittel wählte Verfasser 1. Chlorammon und 2. ammoniakalisches Ammoniumacetat. Chlorammon löst sowohl die Kalkerde als auch das frisch gebildete Calciumcarbonat und führt sie in $CaCl_2$ über, während eine äquivalente Menge NH_3 entweicht. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daſs die chemische Beständigkeit mit der längeren Erhärtungszeit zunimmt, und zwar ganz besonders bei den Mörteln. Die Mörtelproben zeigen Anfangs eine gröſsere Empfindlichkeit gegen das Lösungsmittel als der reine Cement, nach zwei Jahren ist hingegen die Beständigkeit der ersteren gröſser als bei letzterem. Es scheint sonach der Sand mit dem Portlandcement chemische Verbindungen einzugehen. Die mit Ammoniumacetatlösung angestellten Versuche lehren die abnehmende Löslichkeit der Kalkerde mit der längeren Erhärtung; Silicate und Aluminate nehmen beim reinen Cement bei längerer Erhärtung sehr an Beständigkeit zu. Die Mörtelproben aus Sand und Cement lassen eine wesentliche Einwirkung des Portlandcementes auf die Kieselsäure des Sandes erkennen; hierdurch erklärt sich die auffallend hohe Löslichkeit der Kieselsäure. Nach zwei Jahren erst beobachtet man in jeder Richtung eine eigentliche Verfestigung der chemischen Constitution. Ferner hält Verfasser für die allmähliche Befestigung der chemischen Constitution die Beobachtung an Dünnschliffen von „Stern"-Cement für wichtig. Es scheint gleichzeitig mit der chemischen eine physikalische Aenderung im Gefüge des Cementes einzutreten. Schlieſslich hat Verfasser Versuche zum Abbinden des Portlandcementes mittelst des Calorimeters ausgeführt und sind für verschiedene Cementsorten die Calorien angeführt. *Tr.*

Seltene Erden.

Boudouard. Ueber die Zusammensetzung der Monazitsande von Carolina[1]). — Das Mineral wurde feingepulvert, mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen und die Sulfatlösung durch Schwefelwasserstoff gereinigt und concentrirt. Man erhält dann zuerst einen weiſsen Niederschlag von unbekannter Natur, der

[1]) Compt. rend. 121, 273—275.

abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat scheiden sich rosafarbene Krystallkrusten aus. Diese Krystalle wurden bei 350 bis 400° entwässert, dann in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und die Hydrate in die Nitrate verwandelt. Die trockenen Nitrate werden mit der fünffachen Menge Salpeter der fractionirten Schmelzung unterworfen. Man erhält dann bei 350° das Cer als wasserunlöslich, während bis 460° Didym und die Yttererde unlöslich abgeschieden werden sollte. Auf diesem Wege gelingt es, aus dem Cerit sämmtliches Didym abzuscheiden; hier hingegen gab die Lösung der Schmelze von 460° sofort die Anwesenheit von Didym durch die rosa Farbe, sowie durch das Spectrum kund. Aus dieser Lösung konnte durch verschiedene nach einander angewendete Verfahren ein Didymsulfat gewonnen werden, das bei der Fractionirung keine abweichenden Molekularzahlen mehr gab. Das Atomgewicht des Didyms in diesen Proben wurde zu 137 gefunden, dagegen wurden aus den Mutterlaugen rosa Krystalle isolirt, die einem Didym vom Atomgewicht 121 bis 124 angehören. *Mr.*

P. Schützenberger. Untersuchungen über die Ceritmetalle[1]. — Trotz vielen Untersuchungen sind die Atomgewichte der Ceritmetalle noch nicht sicher festgestellt; die von verschiedenen Forschern für das Atomgewicht des Ceriums gefundenen Zahlen weichen von einander ziemlich bedeutend ab. Verfasser hat durch eine Reihe methodisch angestellter Versuche die Ursachen dieser Abweichungen auszufinden gesucht und hat eine neue, sehr sorgfältige Bestimmung des Atomgewichts des Ceriums ausgeführt, durch welche er Ce = 139,45 fand. Durch wiederholte Anwendung der Debray'schen Methode, Schmelzen der Nitrate der Ceritmetalle mit 8 bis 10 Thln. Salpeter bei 320 bis 330°, wurde möglichst reines Cerdioxyd erhalten, welches in näher beschriebener Weise in Cerosulfat umgewandelt wurde. Dieses wurde dann durch häufig wiederholte Krystallisation vollständig gereinigt. In dem reinen Sulfat wird der Schwefelsäuregehalt bestimmt; diese Bestimmung läſst sich nicht in gewöhnlicher Weise ausführen, weil das niederfallende Baryumsulfat nicht unbedeutende Mengen von Cersulfat mitreiſst. Daher muſste die Schwefelsäure zuerst an Natriumhydroxyd gebunden werden, indem die Lösung des Cersulfats in eine überschüssige heiſse Lösung von Aetznatron eingegossen und die Mischung einige Minuten gekocht wurde. Das durch Natron gefällte Cerhydroxyd hält ein wenig

[1] Compt. rend. 120, 663—668.

Schwefelsäure zurück und muſs daher in Salzsäure gelöst und mit Natron gefällt werden. Die alkalischen Lösungen werden nach Filtriren und Auswaschen mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. Verfasser giebt schlieſslich eine Kritik der früher angewandten Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts des Ceriums. *Cr.*

P. Schützenberger. Untersuchungen über die Ceriterden [1]. — Aus den Mutterlaugen des oben erwähnten reinen Cersulfats wird ein Sulfat Nr. 2 erhalten. Dieses Sulfat ist im Aeuſseren dem reinen Sulfat ganz ähnlich; es enthält kein Yttrium, Lanthan und Didym und keine Alkalien oder alkalische Erden. Mit Kaliumsulfat giebt es ein Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat vollständig unlöslich ist. Die mit dem Sulfat Nr. 2 ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen geben Resultate, die von den mit dem reinen Sulfat erhaltenen abweichen. Beim Glühen liefern die Sulfate Rückstände, welche verschiedene Farbe besitzen; der Glührückstand des reinen Sulfats ist beinahe weiſs, der des zweiten Sulfats hell braunroth. Beide Sulfate sind isomorph und besitzen gleichen Krystallwassergehalt, 5 Mol. Wasser, wenn bei 75° auskrystallisirt, bisweilen doch 6 Mol. Wahrscheinlich ist Sulfat Nr. 2 ein Gemisch von dem reinen Sulfat mit einem anderen Sulfat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren von Sulfat Nr. 2 gelang es, aus den Mutterlaugen desselben ein drittes Sulfat zu erhalten, welches noch stärkere Abweichungen bei der Atomgewichtsbestimmung ergab. Die Versuche zeigen, daſs im Cerit das Ceriumoxyd von einer anderen Erde begleitet ist, welche ein Metall mit kleinerem Atomgewicht (134 oder 137) enthält und beim Glühen ein braunrothes Dioxyd liefert, selbst wenn sie keine Didymerde einschlieſst. *Cr.*

P. Schützenberger. Beitrag zur Geschichte der Ceriterden [2]. — Durch eine Erweiterung der Debray'schen Methode, indem das durch Schmelzen der Nitrate mit Salpeter von Ceroxyd befreite Erdengemisch wieder bei 350 bis 360° geschmolzen und mit Wasser ausgezogen wird, die Lösung dann wieder zur Trockne eingedampft und die Operation in dieser Weise bei höheren, allmählich gesteigerten Temperaturen wiederholt, wurden fünf successive Fractionen erhalten. Die Atomgewichte der einzelnen Fractionen wurden bestimmt. Beim Schmelzen wird das Didym zuerst abgeschieden; dies tritt bei 460° vollständig ein. Das Atomgewicht des Didyms wurde zu höchstens

[1]) Compt. rend. 120, 962—966. — [2]) Daselbst, S. 1143—1147.

143 bis 143,5 gefunden. Der Monazit, in ähnlicher Weise wie Cerit behandelt, lieferte unter den bei 410 bis 460° nach Debray's Methode erhaltenen Oxyden ein Oxyd, welches nach Reinigung rosafarbene Salze lieferte und die Absorptionsstreifen des Neodyms zeigte. Für dieses Metall wurde das Atomgewicht beinahe 137,5 gefunden. Weitere Versuche zeigten, dafs das Lanthanoxyd mindestens in zwei Erden zerlegt werden kann; diese zwei Erden enthalten Metalle mit dem Atomgewicht 138 und 135. Das Metall, dessen Atomgewicht 135 ist, liefert das in der Hitze beständigere Nitrat. Als Mittel zur Reinigung der Oxyde wurde auch die fractionirte Krystallisation der Sulfate und die Verschiedenheit der Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfate benutzt. *Cr.*

Bohuslav Brauner. Cerium[1]). — Schon vor zehn Jahren ist Verfasser zu denselben Resultaten wie Schützenberger neuerdings gelangt, dafs nämlich gewöhnliches Cerium ein Gemisch zweier Elemente ist, deren eines ein beinahe weifses Oxyd und das Atomgewicht 139,5 besitzt, während das andere ein rothes Oxyd bildet und das Atomgewicht 142,4 bis 143,3 hat. Brauner berichtet zur Wahrung seiner Priorität über die Untersuchungen, welche er seither über Cerium ausgeführt hat. Das Sulfat, welches früher als ein Sulfat des Trioxydes Ce_2O_3 (für $\overset{II}{Ce} = 94$) betrachtet wurde, und welchem die Formel $2\,CeSO_4 . Ce_2(SO_4)_3 . 18\,H_2O$ beigelegt war, besitzt nach Brauner's Untersuchungen die von Mendelejeff angegebene Formel $Ce_2O_3 . 3\,SO_3 + Ce_2O_4 . 4\,SO_3 + 24\,H_2O$. Diese Formel wurde bewiesen durch die Entdeckung einer neuen Reihe von Doppelsulfaten der Trioxyde, u. a. $La_2O_3 . 3\,SO_3 + Ce_2O_4 . 4\,SO_3 + 24\,H_2O$, welche analoge Formen besitzen. Um die beiden Bestandtheile des Ceriums zu trennen, wurden viele Versuche angestellt; die Trennung gelang mehr oder weniger vollständig nach sieben verschiedenen Methoden: durch fractionirte Lösung von Ceriumoxyd in Schwefelsäure, durch theilweise Reduction von Cerioxyd in Wasserstoff, durch fractionirte Fällung mit Oxalsäure, durch fractionirte Krystallisation des Sulfates und Fällung der Mutterlauge durch Alkohol, durch fractionirte Krystallisation von Ammonium-Cerinitrat, durch fractionirte Krystallisation von Ammonium-Ceronitrat (Mendelejeff's Methode) und endlich durch Abscheidung der neuen Erde aus der Mutterlauge, aus welcher das Cerium als basisches Nitrat oder Sulfat gefällt worden war. Auch das Funkenspectrum von den verschiedenen Ceriumfractionen wurde untersucht; verschiedene

[1]) Chem. News 71, 283—285.

Linien sind *Cerium* und *Meta-Cerium* gemeinsam, während andere Linien gefunden wurden, durch welche beide Elemente sich unterscheiden. Neue Atomgewichtsbestimmungen des Ceriums hat Brauner durch Oxydation der Oxalsäure im Ceroxalat mit Permanganat und durch weitere Oxydation des dreiwerthigen Ceriums zu vierwerthigem ausgeführt. Als wahrscheinlichster Werth wurde Ce = 140,1 gefunden. Wegen der intensiv gelben Farbe der Cerisalze mufs die Oxydation der Cerosalze zu Cerisalzen in alkalischer Lösung vorgenommen werden. Die für Meta-Cerium erhaltenen Atomzahlen sind höher als die von Schützenberger gefundenen. Schliefslich macht Verfasser Bemerkungen über die Stellung der seltenen Erden im periodischen Systeme: die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle steigt mit wachsendem Atomgewicht; dies ergiebt sich durch Vergleich von Beryllium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, Cerium und Thorium. Sehr wahrscheinlich ist es, dafs Neodym und Praseodym höhere Atomgewichte besitzen, als bisher angenommen. *Cr.*

Lecoq de Boibaudran. Ueber ein wahrscheinlich neues Element in den Terbinerden[1]). — Verfasser beobachtete 1886 bei der Untersuchung von gewissen Antheilen einer Fractionirung von Terbinerden einen neuen Absorptionsstreifen, 140,8 des Mikrometers ($\lambda = 487,7$), welcher wahrscheinlich von einem neuen Element herrührte; er bezeichnet dieses Element *Zδ*. Die Stellung 140,8 liegt einer Erbinbande sehr nahe; die übrigen Erbinstrahlen fehlten aber im Spectrum. Die Untersuchung konnte aus Mangel an Material nicht weiter verfolgt werden. *Cr.*

Harry C. Jones. Neue Bestimmung des Atomgewichtes des Yttriums[2]). — Die Trennung der Elemente, die in solchen Mineralien, wie Gadolinit, Samarskit u. a., sich finden, hat immer bedeutende Schwierigkeit dargeboten. Die Atomgewichte dieser Elemente sind daher zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Resultaten bestimmt worden. So hat man für das Atomgewicht des Yttriums Werthe von 105 bis 89,1 gefunden. Verfasser wandte zur Atomgewichtsbestimmung ein Yttriumoxyd an, welches aus Gadolinit nach Rowland's Verfahren[3]) dargestellt war und von anderen seltenen Elementen nur 0,5 Proc. enthielt. Spuren von Magnesium, Eisen und Mangan wurden dadurch entfernt, dafs das Yttriumoxyd in concentrirter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure abgedampft und die verdünnte Lösung mit

[1]) Compt. rend. 121, 709. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 154—164. — [3]) Chem. News 70, 68.

Ammoniak gefällt wurde; der ausgewaschene Niederschlag wurde nochmals in Salpetersäure gelöst und das Yttrium mit Oxalsäure als Oxalat gefällt. Das trockene Oxalat lieferte beim Glühen bei hoher Temperatur reines, weifses Yttriumoxyd. Abgewogene Mengen von diesem Oxyd wurden in Sulfat umgewandelt und dadurch das Atomgewicht bestimmt. Im Mittel aus zehn Versuchen wurde für O = 16, S = 32,06 das Atomgewicht des Yttriums zu 88,94 gefunden; der niedrigste Werth war 88,89, der höchste 89,05. Eine andere Reihe Bestimmungen wurden durch Ueberführung von Sulfat in Oxyd ausgeführt; dabei wurde im Mittel von zehn Versuchen Y = 88,97 gefunden; der niedrigste Werth war 88,89, der höchste 89,03. Schliefslich giebt Verfasser eine kurze Uebersicht über die früheren Bestimmungen des Atomgewichtes des Yttriums. *Cr.*

Fanny R. M. Hitchcock. Wolframate und Molybdate der seltenen Erden[1]). — Die Versuche wurden angestellt in der Hoffnung, Salze von Wolframsäure und Molybdänsäure zu finden, welche eine quantitative Abscheidung dieser Säuren und eine Trennung derselben von einander ermöglichen würden. Es gelang nicht, durch Behandlung der Lösungen von Natriumwolframat mit Mangansalzen die Wolframsäure vollständig auszufällen. Während Uraniumsalze mit Wolframaten keinen Niederschlag geben, wird die Wolframsäure durch Uranylnitrat vollständig gefällt. Dagegen fällt Uranylnitrat nicht Molybdänsäure; doch ist eine Trennung der beiden Säuren auf diesem Wege nicht möglich, weil die Molybdänsäure mit der Wolframsäure mitgerissen wird. Durch Cersulfat wird Molybdänsäure nur unvollständig gefällt. Cer-, Praseodym- Neodym- und Lanthansalze geben mit Wolframaten und Molybdaten unlösliche Niederschläge. Die Trennung der Wolframsäure von Molybdänsäure durch ihre Verbindungen mit den seltenen Erden ist nicht möglich. Die Verbindungen von Neodym und Praseodym mit den genannten Säuren entsprechen den Formeln $Nd_2(MO_4)_3$, $Nd_2(WO_4)_3$, $Pr_2(MoO_4)_3$ und $Pr_2(WO_4)_3$ und sind in Wasser äufserst wenig löslich. *Cr.*

Eisen.

H. le Chatelier. Ueber die Bildungswärme einiger Eisenverbindungen[2]). — Verfasser hat die Bildungswärme einiger Eisenverbindungen ermittelt, indem er dieselben mit einem bestimmten

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 483—494, 520—537. — [2]) Compt. rend. 120, 623—625; Bull. soc. chim. [3] 13, 647—649.

Gewicht Kohle mischte und dann in der calorimetrischen Bombe die Verbrennungswärme feststellte, nachdem er vorher die Temperaturerhöhung, die durch Verbrennen der Kohle allein und des Papieres, das zum Einwickeln der Mischung diente, bestimmt hatte. Auf Grund seiner Bestimmungen kommt Verfasser zu folgenden Werthen: „$FeO + {}^1/_3 O = {}^1/_3 (Fe_3O_4)$ giebt + 12,6 Cal., $Fe + O = FeO$ giebt + 32,3 Cal." Das zu den Versuchen verwendete FeO wurde durch Calciniren von Eisencarbonat bei 900° in einer Kohlensäurewasserstoffmischung erhalten. Das Eisenoxyd bildet zwei Varietäten, von denen das eine durch Calciniren von Eisennitrat bei 400°, das andere durch Calciniren bei 1000° erhalten wurde. Für Fe_2O_3 (gewöhnl.) = Fe_2O_3 (cal.) ergab der Versuch + 1,07 Cal.; Fe_2O_3 (cal.) = ${}^2/_3 (Fe_3O_4) + {}^1/_3 O$ giebt — 7,53 Cal.; $2 Fe + 3 O = Fe_2O_3$ (cal.) giebt 97,2 Cal. = 3 × 32,4 Cal.; $2 FeO + O = Fe_2O_3$ (cal.) giebt + 32,6. Die Bildungswärme für Eisencarbonat ist $FeO + CO_2 = FeO.CO_2$ + 12,6 Cal. Für Eisensilicat erhält man $FeOCO_2 + SiO_2$ (Quarz) = $FeO.SiO_2$ — 7,6 Cal. und $FeO + SiO_2$ (Quarz) = $FeO.SiO_2$ + 5 Cal. Um den Genauigkeitsgrad dieser Methode zu prüfen, hat Verfasser die Bildungswärme des natürlichen Bleicarbonates nach dieser Methode ermittelt. Dieselbe stimmte überein mit der früher schon nach einem anderen Verfahren ermittelten Bildungswärme. *Tr.*

G. Cugini. Ueber die Art des Vorkommens von Eisen in der Pflanze[1]). — Verfasser wendet sich gegen H. Molisch, der in einem Aufsatze: „Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen" die Untersuchungen des Verfassers nicht berücksichtigt hat. Cugini wahrt sich das Prioritätsrecht, indem er beweist, dafs er bereits 1876 nachgewiesen habe, wie in den Pilzen das Eisen mit der färbenden Substanz eine Verbindung bilde, quasi maskirt sei und sich direct nicht mit den üblichen Reagentien nachweisen lasse. Das Eisen lasse sich aber erkennen, wenn die Farbsubstanz beseitigt wird. *Tr.*

Hicks und O'Shea. Herstellung von reinem Eisen[2]). — Für eine zuverlässige Arbeitsweise zur Herstellung reinen Eisens auf elektrolytischem Wege geben Verfasser folgende Vorschriften. Aus sauren Lösungen ist die Metallabscheidung nicht befriedigend. Zu empfehlen ist eine Lösung, die neben 5 Proc. krystallisirtem $FeCl_2$ so viel NH_4Cl enthält, dafs sich das Doppelsalz $FeCl_2 . 2 NH_4Cl$ bilden kann. Der Eisengehalt darf ferner während der

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 28, 649—652. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 406.

Elektrolyse nicht unter 20 bis 30 Proc. der ursprünglichen Menge fallen. Die Bildung von Ferrisalzen, die zur Hydroxydabscheidung Veranlassung giebt, vermeidet man, indem man die Eisenchlorürlösung vor der Verwendung mit Eisenpulver schüttelt. Als Kathode wurde ein besonders sorgfältig auf chemischem Wege gereinigtes Kupferblech benutzt, das ganz unter dem Flüssigkeitsspiegel zu halten ist. Als Anode wurde ein Stück schwedisches Eisenblech verwendet, das sich in einer porösen Zelle befand. Letztere verhütet eine Verunreinigung von Kohlenstoffschlamm, der sich beim Lösen des kohlehaltigen Eisens bildet. Der im Eisen enthaltene Schwefel geht als Sulfat in Lösung. Um zu vermeiden, daſs zu viel von dieser in den Kathodenraum gelangt, ersetzt man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit der Anodenzelle durch frische. Die Stromdichte betrug 0,2 Amp. auf 100 qcm. Die elektromotorische Kraft betrug ca. 0,7 Volt. Der Niederschlag war fest zusammenhängend und fast silberweiſs. *Tr.*

Isaac Braithwaite. Notiz über die Reduction der Eisenoxyde durch Kohlenoxyd[1]. — Ueber Eisenoxyd, das in einem Porcellantiegel zur Rothgluth erhitzt war, wurde Kohlenoxyd geleitet und zwar so, daſs dieselbe Quantität mehrfach über das Eisenoxyd hinwegstrich. Die Zeitdauer des Versuchs betrug etwa fünf Minuten. Der in Kohlensäure umgewandelte Antheil wurde durch Absorption in Kalilauge und Wägung bestimmt. Die Versuchsresultate waren zu wenig übereinstimmend, um ein klares Bild von der Reaction zu geben, es scheint, daſs die Unreinheit des benutzten Kohlenoxyds, die Inconstanz der Temperatur und die verschiedene Dauer der einzelnen Versuche die Ergebnisse sehr erheblich beeinfluſsten. Es konnte nur ganz allgemein festgestellt werden, daſs bei Dunkelrothgluth das CO durch einen Ueberschuſs von Fe_2O_3 vollständig zu CO_2 oxydirt wird. Bei Gegenwart von überschüssigem Fe_3O_4 werden beinahe zwei Drittel oxydirt, so daſs das Gasgemisch danach die Zusammensetzung $CO + 2CO_2$ besitzt. Mit überschüssigem FeO wird nur ein Drittel des CO umgewandelt, so daſs also $2CO + CO_2$ sich bildet. Wenn das Eisen bei niederer Temperatur vollständig reducirt ist, so bildet sich aus dem noch vorhandenen CO unter Kohlenabscheidung CO_2. Es wurde auch festgestellt, daſs die Reaction umkehrbar verläuft, indem Kohlensäure durch Eisen in der Rothgluth zu zwei Drittel, durch Eisenoxyd zu einem Drittel und durch Fe_3O_4 gar nicht zu Kohlenoxyd reducirt wurde. *R.*

---

[1] Chem. News 72, 211.

Duisburger Kupferhütte. Verfahren zum Einbinden von Kiesabbränden [purple ore] [1]). — Die feinpulverigen Kiesabbrände werden mit Asche bezw. Schlacke von Kohlen oder Koks, gegebenen Falls unter Zusatz von Kalk, gemischt und in der Form von Brikets oder Klumpen getrocknet. *Op.*

Friedrich Bayer u. Co. Verfahren, Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen [2]). — Die Eisen- bezw. Stahlgegenstände werden mit der Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferricyanwasserstoffsäure in Verbindung mit einer starken Säure bestrichen. Hierdurch wird durch Auflösen geringer Mengen von Eisen auf den Gegenständen eine Schicht von unlöslichen Doppelsalzen gebildet, die einen sehr guten Rostschutz abgeben. *Op.*

Otto Schmidt. Verfahren zum Schützen von Eisen oder Stahl gegen Rost durch Ueberziehen mit einer Cadmiumlegirung [3]). — Das Verfahren bezieht sich auf die Herstellung von elektrolytischen Bädern, welche entweder Cadmium und Kupfer oder Cadmium und Zink als Cyandoppelsalze enthalten. Ein lösliches Salz der drei Metalle wird jedes für sich in kochendem Wasser gelöst und unter fortwährendem Kochen so viel Cyankalium zugesetzt, bis die milchweifse Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Die so gebildeten Doppelsalze (Cyankaliumcadmium u. s. w.) läfst man auskrystallisiren und stellt aus diesen Doppelsalzen die elektrolytischen Bäder her. *Op.*

W. C. Unwin. Ueber die Proportionalitätsgrenze von Eisen und Stahl und den Einflufs bei wiederholter Streckung und Glühen [4]). — Eine Stange wurde einem regelmäfsig zunehmenden Zuge ausgesetzt und die Verlängerungen für eine Reihe von Lasten gemessen. Wenn man die Lasten als Ordinaten und die Ausdehnungen als Abscissen einträgt, so erhält man eine Lastzugcurve. Für verschiedene Materialien, wie Kupfer oder Gufseisen, ist diese Curve regelmäfsig, während man für gewisse Sorten Eisen und für Stahl Unregelmäfsigkeiten in der Curve beobachtet. Verfasser definirt und erläutert den Begriff Proportionalitätsgrenze (yield point) durch Curven. Mit Stahl- und Eisensorten hat er dann die Streckungen ausgeführt, das Verhalten beim Erwärmen geprüft und die Versuchsresultate durch Curven veranschaulicht. *Tr.*

Thomas Andrews. Mikrometallographie von Eisen [5]). — Wenn grofse Massen (mehrere Tonnen) von praktisch reinem

---

[1]) D. R.-P. Nr. 78013. — [2]) D. R.-P. Nr. 82886. — [3]) D. R.-P. Nr. 80740. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 178—187. — [5]) Daselbst 58, S. 59—64.

Werkeisen langsam von Weifsglühhitze abkühlen, so tritt eine secundäre oder Subkrystallisation des metallischen Eisens auf. Die normalen primären Krystalle des Eisens finden sich in der Subkrystallisation eingeschlossen. Hierfür bringt Verfasser typische Illustrationen. Aufserdem wurden noch cubische Krystalle als Einschlüsse der secundären Krystalle beobachtet, so dafs also unter den oben angedeuteten Bedingungen das Eisen in drei verschiedenen Modificationen krystallisiren kann, die Verfasser als primär, secundär und tertiär bezeichnet. *Tr.*

Thomas Wrightson. Eisen und Stahl bei Schweifstemperaturen[1]. — Gegenstand der vom Verfasser ausgeführten Versuche ist, das Phänomen des Schweifsens beim Eisen zu vergleichen mit dem Gefrieren beim Eis. Gufseisen zeigt nämlich die eigenthümliche Eigenschaft, dafs es sich ausdehnt, während es aus dem flüssigen in den plastischen Zustand während eines kurzen Temperaturintervalls übergeht, und dafs es sich dann zusammenzieht, wenn es fest wird. Die erwähnte Ausdehnung beträgt ungefähr 6 Proc. vom Volumen. Diese Thatsache erinnert aber an die ähnliche Eigenschaft des Wassers beim Frieren. Auch mit Werkeisen hat Verfasser diese Versuche ausgeführt und gefunden, dafs dieses bei einer Schweifstemperatur dieselbe Eigenschaft wie frierendes Wasser besitzt. Der Procefs des Schweifsens scheint von einer kritischen Bedingung abhängig zu sein, welche in einem begrenzten Temperaturintervall zwischen dem geschmolzenen und plastischen Zustande existirt. *Tr.*

A. Ledebur. Die Vorgänge beim Härten des Stahls[2]. — Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung berichtet Verfasser über eine von Howe dem Iron and Steel Institute vorgelegte Arbeit, deren Inhalt hier in Kürze angeführt sein möge. Zwei Theorien existiren jetzt über die Ursachen des Härtens. Die von verschiedenen Forschern als Carbid- oder Cementkohle bezeichnete, im langsam erkalteten Stahl nachweisbare Kohlenstoffform geht bei 660 bis 720° C. in die Härtungskohle über. Kühlt man den Stahl langsam wieder ab, so entsteht bei der genannten Temperatur wieder Carbidkohle, es erhält der Stahl seine früheren Eigenschaften wieder, während beim plötzlichen Ablöschen diese Umwandlung verhindert wird und in Folge dessen reich an Härtungskohle bleibt. Dieser ersten Theorie steht eine zweite gegenüber, die nach Osmond darin beruht, dafs man annimmt, das Eisen gehe in der höheren Temperatur in eine neue Form über

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 57, 351—352. — [2]) Stahl u. Eisen 15, 943—949.

(α-Eisen in β-Eisen), die zwar bei langsamer Abkühlung sich wieder in die frühere Form umwandelt, beim Ablöschen aber beständig, hart und spröde ist. Der Kohlenstoffgehalt des Stahls verzögert beim Härten nur den Uebergang des harten Eisens in weiches Eisen beim Abkühlen. Es wäre deshalb ein Stahl um so leichter härtbar, je mehr Kohlenstoff er enthält. Da nun auch durch gewisse Bearbeitung des Eisens und Stahls bei gewöhnlicher Temperatur ähnliche Wirkungen erzielt werden wie durch das Härten, so hat man die Vermuthung ausgesprochen, ob nicht in beiden Fällen dieselbe Ursache, d. h. eine Veränderung der Eisenform zu Grunde liege. Als erste Frage bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich darum, ob bei der Bearbeitung in der Kälte eine Veränderung der Eisenform hervorgerufen werde. Sei dies der Fall, so will Howe die hierbei entstehende Eisenform als δ-Eisen bezeichnen. Hierzu ist zu bemerken, dafs das Verhalten des Eisens bei der Festigkeitsprüfung auf einen allotropischen Zustand hinweist. Die Schaulinie der bei dieser Prüfung eintretenden Formenveränderungen zeigt bei ausgeglühtem Eisen und Stahl regelmäfsig einen Knick, während bei kalt bearbeitetem und bei gehärtetem Eisen dieser Knick fehlt. Eine weitere Stütze für diese Allotropie-Theorie biete der Umstand, dafs die durch mechanische Beanspruchung bewirkte Anordnung der Eigenschaften des Eisens noch zunimmt, nachdem die Beanspruchung aufgehört hat. Ferner sei die von Charpy nachgewiesene Steigerung des bleibenden Magnetismus geglühten Eisens durch mechanische Beanspruchung innerhalb der Zeit, in der die Schaulinie den Knick zeigt, ein Beleg für eine Umwandlung der Eisenform. Die zweite Frage, welche besprochen wird, lautet: „Ruft das Härten durch Ablöschen eine Veränderung der Eisenform hervor?“ Ist dies der Fall, so möge diese als β-Eisen nach dem Vorschlage von Osmond bezeichnet werden. Es wird bezugnehmend auf obige Frage auf die Untersuchungen über die sogenannten kritischen Punkte, ferner auf die Beobachtung, dafs rothglühendes Eisen seinen Magnetismus verliere, sowie auf die Thatsache hingewiesen, dafs selbst das kohlenstoffärmste Eisen seine Eigenschaften beim Ablöschen in ähnlicher Weise wie bei der Kaltbearbeitung ändert. Die dritte Frage: „Sind β-Eisen und δ-Eisen dasselbe?“ wird von Howe nicht bestimmt entschieden. Die vierte Frage: „Inwieweit beruht die Wirkung des Härtens auf der hierbei nachweisbar stattfindenden Umwandlung der Kohlenstoffform und inwieweit auf der Umwandlung des α-Eisens in β-Eisen?“ wird nur insoweit beantwortet, indem er einfach α-Eisen (Weicheisen) vom Nicht-

α-Eisen unterscheidet. Im Anschlufs hieran erörtert Howe die Arbeiten von Charpy und Osmond und die Bedeutung des Knicks in der Schaulinie für die Allotropie-Theorie. Die von Howe ausgeführten Versuche bestanden darin, dafs er eine Anzahl gleicher Stäbe von demselben Flufseisen (0,21 Proc. C, 0,31 Proc. Si und 1,19 Proc. Mn) auf ca. 970° C. erhitzte, auf verschiedene Temperaturen allmählich abkühlte und sie in Salzwasser ablöschte. Alsdann wurden die Festigkeit, Dehnbarkeit, Härte und nach dem colorimetrischen Verfahren der Kohlenstoffgehalt bestimmt, um aus dem Ergebnisse auf die Kohlenstoffform zu schliefsen. Es ergab sich, dafs beim Ablöschen zwischen 880 bis 698° C. die Wirkung dieselbe ist, beim Ablöschen bei 633° ist die Festigkeit bedeutend geringer, während die Kohlenstoffprobe das gleiche Ergebnifs wie früher zeigt. Zwischen 620 und 600° ändert sich auch diese Ziffer, gleichzeitig ist eine bedeutend gröfsere Zähigkeit der Proben als nach dem Ablöschen in höherer Temperatur nachzuweisen. Da die Festigkeit des Eisens beim Ablöschen über 626° unausgesetzt mit der Temperatur steigt, die Kohlenstoffform hingegen beim Ablöschen in höheren Temperaturen als 626° keine wesentliche Aenderung mehr erfährt und ferner die Festigkeit ganz kohlenstoffarmen Flufseisens sich durch Ablöschen auf das Dreifache steigern läfst, so glaubt Howe, dafs beim Härten aufser der Umwandlung der Kohlenstoffform auch noch eine Umwandlung der Eisenform erfolgt. Howe führte obige beiden Theorien des Härtens auf, hält die zweite für wahrscheinlicher, ohne sich jedoch für eine bestimmt zu entscheiden. Zum Schlufs macht Ledebur noch auf den Umstand aufmerksam, dafs, wenn man einen Stab aus hartem Werkzeugstahl schmiedet, bis er unter Rothgluth erkaltet ist, dann durch rasch folgende Hammerschläge aufs Neue ihn zur Rothgluth bringt und dann abkühlen läfst, sich ein Theil des Kohlenstoffs in Temperkohle umwandelt. Der Stahl ist weicher geworden, obgleich das Gefüge beim Ablöschen sich in ganz derselben Weise ändert, als sei wirkliche Härtung erfolgt. *Tr.*

F. Osmond. Ueber das Härten von extra hartem Stahl[1]). — Bei einem Stahlstabe, dessen Kohlenstoffgehalt von einem Ende des Stabes zum anderen schwankt (z. B. von 1,70 bis 0,35 Proc.), zeigt sich nach sehr energischem Härten, dafs eine Nähnadel die polirte Fläche an den weichsten Stellen (bis zu einem Gehalt von 0,7 Proc.) ritzt. Die Nadel vermag Stellen mit

[1]) Compt. rend. **121**, 684—686.

höherem Kohlenstoffgehalte erst von 1,3 Proc. aufwärts wieder zu ritzen. In der kohlenstoffreichsten Gegend erscheint der Ritz unter dem Mikroskope nicht fortlaufend, sondern zeigt Unterbrechungen. Diese Stellen sind nicht homogen und enthalten mindestens zwei Bestandtheile, die Verfasser vorläufig mit (*A*) und (*B*) bezeichnet. Der Bestandtheil (*A*), der von der Nadel nicht geritzt wird, ritzt Glas, der Bestandtheil (*B*) wird von Apatit, vielleicht auch von Flufsspath geritzt. Bei guter Politur erscheint (*A*) silberweifs, (*B*) von schwach grauer Farbe. Behandelt man solche Stellen mit Jodtinctur oder verdünnter Salpetersäure, so ist die Masse in wenig zusammenhängende Polyëder getheilt, die durch Spuren des Carbids Fe_3C getrennt sind. Der Bestandtheil (*A*) ist fast ausschliefslich in dem gehärteten Stahl mit 1 Proc. C enthalten. Das Verhältnifs des weichen Theiles (*B*) vermehrt sich mit dem Gehalte an Kohlenstoff bis gegen 1,60 Proc., von da ab scheint das Carbid Fe_3C(?) in wachsenden Mengen aufzutreten. Härtet man einen Stahl mit 1,57 Proc. C in verschiedener Weise, so sieht man, dafs ein Maximum von (*B*) erreicht wird, wenn man wenigstens bis 1000°, aber nicht höher als 1100°, erhitzt und dann mit Eiswasser oder sehr kaltem Quecksilber abkühlt. Wenn man nicht so arbeitet, scheidet sich Fe_3C ab und vermindert den C-Gehalt in der übrigen Masse. Unter den günstigsten Bedingungen erhält man ein Gemisch von gleichen Theilen (*A*) und (*B*). Eine solche Mischung ist relativ wenig magnetisch, läfst sich nicht feilen und bricht, ohne sich zu biegen. Soweit man die Eigenschaften von (*B*) in dem Gemisch bestimmen kann, scheinen sie sich denjenigen von Nickelstahl (25 Proc.) oder von 12- bis 13proc. Manganstahl zu nähern. *Tr.*

T. W. Hogg. Ueber zwei interessante Fälle von anormalem Zustand im Gufseisen [1]). — Das vom Verfasser untersuchte Stück Gufseisen zeigte nahe bis zur Hälfte seines Querschnittes die besonders feinkörnige Textur, die so oft Eisen von armer Qualität aufweist. Bei an verschiedenen Stellen entnommenen Proben wurden Schwefelbestimmungen ausgeführt, die grofse Differenzen erkennen liefsen. Ferner wurden Phosphor und Siliciumgehalt bestimmt und für die beiden Theile, die sich als Weifs- und Graueisen erwiesen, schliefslich eine vollständige Analyse ausgeführt. Gebundener Kohlenstoff ergab sich zu 3,88 Proc., Graphitkohlenstoff zu 0,45 Proc. bei Weifseisen, während beim Graueisen der gebundene Kohlenstoff 0,98 Proc. und der Graphitkohlenstoff

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **14**, 245—248.

3,68 Proc. betrug. Der Gehalt an Silicium war bei Weifseisen 0,65 Proc., bei Graueisen 0,85 Proc. Besonders auffallend ist aber bei beiden Theilen das Verhalten des Siliciums gegen verdünnte Salzsäure. Bei dem als Graueisen bezeichneten Antheil des Gufseisens betrug die Menge des in Salzsäure unlöslichen Siliciums 0,16 Proc., des in Salzsäure löslichen Theiles 0,69 Proc., während sich beim Weifseisen für den unlöslichen Antheil 0,34 Proc., für den löslichen 0,31 Proc. ergab. Als nun in derselben Weise bei einer der obigen Proben von anomalem Gufseisen, die 0,13 und 0,019 Proc. S ergeben hatte, der lösliche und unlösliche Antheil des Siliciums ermittelt wurde, war das Verhältnifs in beiden Fällen nahezu gleich (0,90 und 0,86 Proc. bezw. 0,91 und 0,86 Proc.). Es scheint sonach das Silicium analog dem Kohlenstoff in zwei verschiedenen Formen auftreten zu können. *Tr.*

T. W. Hogg. Ueber zwei anziehende Fälle von anormalem Zustande im Gufseisen[1]. — J. Pattinson hatte angenommen, dafs in einem vom Verfasser ausgestellten Stück grauen Eisens, welches einen Kern von weifsem Eisen enthielt, der verschiedene Zustand sich durch verschiedene Arten von Silicium erklären liefse. Nach den Analysen des Verfassers besteht bei grauem und weifsem Eisen kein grofser Unterschied in der Gesammtmenge des Siliciums, hingegen ein grofser Unterschied in der Art, in der das Silicium zugegen ist. Im weifsen Eisen ist das Verhältnifs von dem in Salzsäure löslichen und unlöslichen Silicium nahezu gleich, während im grauen Eisen der Betrag des löslichen Antheils vier Mal so grofs ist wie der unlösliche Antheil. Es scheint sonach, dafs die Anwesenheit des Siliciums in diesem besonderen Zustande einen Einflufs hat auf die Beschleunigung der Graphitbildung im grauen Eisen. An diese Mittheilung von Seiten des Verfassers schliefst sich eine Discussion, an der Shaw sich betheiligt. *Tr.*

T. W. Hogg. Ueber den Einflufs eines Aluminiumzusatzes zu Roheisen auf dessen Kohlenstoffgehalt[2]. — Die vom Verfasser ausgeführten Versuche stehen in auffallendem Widerspruche mit der bisher gemachten Annahme, dafs Aluminium ebenso wie das Silicium den Kohlenstoff um so vollständiger in die graphitische Form überführe, je reichlicher es selbst zugegen ist. Zu den Versuchen wurde graues und weifses schwedisches Roheisen verwendet. Es ergab sich nun, dafs zwar ein Zusatz von 1 Proc. Al

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 344—345. — [2]) Stahl u. Eisen 15, 407—409; J. of Iron and Steel Inst. 1894, II, S. 104.

die Graphitbildung erheblich begünstigt, daſs aber dieser Einfluſs geringer wird, wenn der Gehalt von 1 Proc. überschritten wird, während ein Zusatz von 12 Proc. Al in dem grauen Roheisen die Graphitbildung fast vollständig hindert. Bei rascher Abkühlung fällt die Graphitbildung stärker aus als bei langsamer Abkühlung. Aluminium ist nicht im Stande, sich mit Kohlenstoff zu vereinigen, es vermindert daher, wenn es vom Eisen aufgenommen ist, dessen Sättigungsvermögen für Kohlenstoff und kann ebenso wie Silicium beim Erstarren die Graphitbildung begünstigen. Weiſses Roheisen wird daher durch mäſsigen Aluminiumzusatz in graues Roheisen übergeführt. In Folge des starken Vereinigungsbestrebens, welches Aluminium zum Silicium besitzt, entzieht das Aluminium noch vor der Graphitbildung dem Eisen sein Silicium um so vollständiger, in je gröſserem Ueberschusse ersteres zugegen ist. Verfasser hat nun ferner, um den Sättigungsgrad eines aluminiumreichen Eisens für Kohlenstoff festzustellen, Aluminiumeisen (18 Proc.) längere Zeit mit einem Ueberschusse von Holzkohlen in Berührung gelassen. Es ergab sich, daſs Aluminium weniger stark als die gleiche Menge Silicium das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff vermindert. Versuche, bei denen der Einfluſs eines höheren Mangangehaltes auf das Verhalten des Kohlenstoffs im aluminiumhaltigen Eisen geprüft wurde, ergaben nichts gerade Neues. Als Aluminium zu sehr siliciumreichem Eisen gefügt wurde, war der Einfluſs des Aluminiums derselbe wie bei Proben mit niedrigerem Siliciumgehalt. *Tr.*

Ed. Donath. Zur Chemie des Eisens [1]). — Bei der Behandlung gröſserer Stücke von Spiegeleisen mit Natriumkupferchloridlösung, darauf mit einer mit Salzsäure angesäuerten Eisenchloridlösung und zuletzt mit sehr verdünnter Salzsäure wurde ein braunschwarzer Rückstand erhalten, der bei 110° getrocknet 57,86 bis 58,39 Proc. C und 2,52 bis 2,80 Proc. H enthielt. Durch Behandlung mit Salpetersäure wurde daraus die *Nitrographitoinsäure*, $C_{22}H_{17}O_{11}(NO_2)$, erhalten. Die Säure löst sich in Wasser mit tiefschwarzer Farbe; die noch intensiver gefärbte Lösung des Ammoniumsalzes wird vom Verfasser als Vergleichsflüssigkeit für die Eggertz'sche Probe vorgeschlagen. Das Baryumsalz enthält 41,7 Proc. Baryumoxyd, das Bleisalz 60,78 Proc. Bleioxyd. Zur Prüfung der Angaben von De Koninck wurde Spiegeleisen mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure (1:5) behandelt; es hinter-

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **43**, 147—152; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 1010—1011.

blieb ein fettiger, kohlenstoffhaltiger Rückstand, der sich in Aether mit tiefgelber Farbe löste. Die saure Lösung wurde mit Aetzbaryt von Schwefelsäure und Eisen befreit, aus dem Filtrat wurde der Barytüberschufs durch Kohlensäure entfernt, beim Eindampfen hinterblieb ein Rückstand, der beim Erhitzen verkohlte und Baryumcarbonat zurückliefs. Aus 100 g Spiegeleisen wurden 0,8946 g dieses Rückstandes gewonnen. Der gebundene Kohlenstoff liefert also bei der Behandlung mit Schwefelsäure auch nichtflüchtige organische Verbindungen, von denen ein Theil in Wasser löslich, der andere unlöslich ist. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dafs im Roheisen der Kohlenstoff nicht in Form von Legirungen oder isomorphen Gemischen, sondern in Form von verschiedenen Carbiden von hohem Molekulargewicht vorhanden ist. Die Untersuchungen von Luzi und Moissan ergeben, dafs auch der freie Kohlenstoff im Eisen in verschiedenen Modificationen, als Graphit, Graphitit u. s. w., vorhanden ist. *Smdt.*

Lynwood Garrison. Carbide des Eisens [1]). — Von Karsten ist zuerst im Jahre 1830 gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf Eisen und Stahl eine Kohlenstoffverbindung beobachtet worden, von der er annahm, dafs sie wahrscheinlich der Formel Fe_3C entsprechen würde. Berthier behauptete dann ein Monocarbid FeC durch Einwirkung von Jod und Brom auf Stahl erhalten zu haben, was jedoch von Caron nicht bestätigt wurde. Berzelius beschreibt die Darstellung von FeC_2 (Destillation von Ammonferrocyanid) und diejenige von Fe_2C_3 (Destillation von Preufsischblau). Aus dem Roheisen wurde gleichzeitig von Müller und von Abel ein Carbid isolirt. Ersterer erhielt es durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Bessemerstahl und gab ihm die Formel Fe_3C, während Letzterer zu derselben Verbindung Fe_3C gelangte, indem er Eisen mit einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelte. Osmond und Werth erhielten gleichfalls ein Carbid Fe_3C, als sie Stahl in Salzsäure der Elektrolyse unterwarfen. Arnold und Read zeigen, dafs im Eisen ein zersetzbares Subcarbid existirt; das Eisen desselben wird durch Lösungsmittel gelöst, während der Carbidkohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Das Carbid existirt in zwei Formen von identischer Zusammensetzung: 1. ein verbreitetes Carbid in mikroskopischen Körnchen, 2. ein krystallinisches Carbid (breite Platten) in gut ausgeglühtem Stahl, entsprechend der Formel Fe_3C. Der Procent-

[1]) J. Frankl. Inst. 140, 464—472.

gehalt an Gesammtkohlenstoff, der als Carbid erhalten ist, ist gröfser bei hartem, als bei weichem Stahl. Der Kohlenstoff in gehärtetem Stahl existirt hauptsächlich in Lösung oder als schwach gebundener. Der gehärtete Stahl enthält viel Subcarbid. In Stahl, der viel Mangan (1,73 Proc.) enthält, scheint ein Theil des Eisens in dem Carbid durch Mangan ersetzt zu sein. Das so gebildete Doppelcarbid $Fe_7(Mn)C_3$ ist weniger beständig, als das Eisencarbid allein. Verfasser betont nun, dafs man die einzelnen Bestandtheile isoliren und für sich studiren solle, ähnlich wie man es in der Mineralogie thut. In diesem Sinne habe James S. de Benneville gehandelt, der zwei neue Verbindungen entdeckte, die unzweifelhaft Eisencarbide sind. Diese Carbide wurden aus speciell präparirten Eisenlegirungen erhalten und entsprechen den Formeln $Fe_7(CrW)_6C_4$ und $Fe_7(CrMo)_3C_4$. Sie bilden hexagonale Prismen; ihre specifischen Gewichte sind 12,8 und 7,473. Auch Behrens und van Linge haben ähnliche Carbide erhalten, indem sie Ferrochrom mit rauchender Salzsäure behandelten. Es sind dies die Verbindungen $Cr_2Fe_7C_3$ und Cr_2FeC_2. Als Beispiel für die starke Affinität zwischen Eisen und Kohlenstoff ist das Vorkommen eines natürlichen Eisencarbids in gewissen Meteoriten anzusehen. Cohen und Weinschenk haben ein solches Carbid isolirt, sie nannten es Cohenit. Sie leiteten dafür die Formeln $(Fe, Ni, Co)_3C$ und $(Fe, Ni, Co)_4C$ ab. Derby hat dann gröfsere Mengen von Cohenit erhalten und analysirt. Er fand bei zwei Proben folgende Zahlen: Fe 91,67 und 92,88 Proc., Ni + Co 2.43 und 1,33 Proc., P = 0,09 und 0,48 Proc. und C = 6,07 und 5,33 Proc. *Tr.*

Henri Moissan. Studium der Graphite des Eisens[1]). — Wenn man beim Eisen die Bildungsbedingungen des Graphits untersucht, so erhält man, indem man Temperatur und Druck verändert, folgende Resultate: 1. Bei gewöhnlichem Druck ist der Graphit um so reiner, je höher die Temperatur, bei der er sich bildet. 2. Solcher Graphit ist gegen Salpetersäure und chlorsaures Kalium um so widerstandsfähiger, je höher die Temperatur, bei der er sich gebildet hat. 3. Unter dem Einflusse des Druckes nehmen die Krystalle und die Graphitmassen den Anblick einer geschmolzenen Masse an. 4. Die kleine Menge Wasserstoff, welche die Graphite einschliefsen, vermindert sich in dem Mafse, wie die Reinheit zunimmt. Ein Graphit, der mit keinem Reagens behandelt und im Vacuum erhitzt ist, liefert

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 814—818.

bei der Verbrennung im Sauerstoff kein Wasser mehr. 5. Wenn man Gufseisen mit Säuren angreift, so bilden sich wasserstoffhaltige und sauerstoffhaltige Verbindungen, die der Rothglühhitze widerstehen und die wie der Graphit erst bei der Verbrennung zerstört werden. *Tr.*

H. Moissan und G. Charpy. Ueber Borstahl [1]). — Verfasser erhitzten reines, amorphes Bor mit reducirtem Eisen in einem Rohr im Wasserstoffstrome und fügten dieses ca. 10 Proc. Bor enthaltende Eisenborid zu extra weichem, vorher geschmolzenem Stahl. Nach dem zweiten Schmelzen zeigte der Regulus einen Gehalt von 0,580 B, 0,17 C, 0,30 Mn und Spuren von Si, P und S. Dieses Metall kann in Form von cylindrischen Barren gestreckt werden, es läfst sich leicht bei Rothgluth schmieden, aber es blättert unter dem Hammer, wenn es zu stark erhitzt wird. Verfasser haben mit diesem Borstahl Versuche mit der Erkaltungsmethode, sowie mechanische Versuche angestellt. Aus letzteren Versuchen ergiebt sich, dafs Bor das Eisen fähig macht, gehärtet zu werden, doch ist es eine besondere Härtung, die eine Erhöhung der Bruchfestigkeit ohne wesentliche Erhöhung der Härte zur Folge hat. Die Rolle des Bors ist also verschieden von derjenigen des Kohlenstoffs. *Tr.*

G. de Chalmot. Ueber die Silicide des Eisens [2]). — Indem Verfasser Eisenfeilspäne, Holzkohle und Sand im elektrischen Ofen erhitzte, erhielt er eine Siliciumverbindung des Eisens, welche ca. 25 Proc. Silicium enthielt. Um diese Verbindung zu erhalten, ist ein grofser Ueberschufs von Sand und Kohle nöthig. Die Verbindung ist weifs, krystallinisch, sehr hart, leitet die Elektricität gut und entspricht der Formel Fe_3Si_2. Das specifische Gewicht ist 6,36. Gegen oxydirende Agentien ist diese Verbindung sehr beständig. Flufssäure zersetzt das Silicid, ebenso wird es zersetzt, wenn man es mit Kaliumnatriumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter schmilzt. Auch Silicide mit höherem Siliciumgehalt hat Verfasser dargestellt, es scheinen das Mischungen der Verbindung Fe_3Si_2 und $FeSi_2$ zu sein. *Tr.*

Henri Moissan. Ersatz des Kohlenstoffs durch Bor und Silicium im geschmolzenen Gufseisen [3]). — Als Verfasser 10 g eines grauen Gufseisens, welches 3,18 Proc. Gesammtkohlenstoff und 0,5 Proc. Schlacke enthielt, in einem Porcellanschiffchen, das mit Bor ausgefüllt war, in einem Porcellanrohre im trockenen

---

[1]) Compt. rend. **120**, 130—132; Bull. soc. chim. [3] **13**, 953—956. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **17**, 923—924. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 811—814.

Wasserstoff stark erhitzte, zeigte sich ein mit Graphit bedeckter Metallregulus nach dem Erhitzen. Derselbe zeigte eine gelbliche Färbung, enthielt 8 bis 9 Proc. Bor und bestand aus borhaltigem Gufseisen, gemischt mit theilweise krystallisirtem Eisenborid. Der Kohlenstoffgehalt war bis auf 0,27 Proc. gesunken, der Schlackengehalt fast vollständig verschwunden. Auch an anderen Eisenproben konnte eine starke Verminderung an Kohlenstoff und Schlacke, sowie ein Eintritt von Bor beobachtet werden. Weniger günstig verlief dieser Procefs, als das flüssige Gufseisen in einem Tiegel mit Bor versetzt wurde. Ganz analog der erstgenannten Versuchsreihe gelingt es, den Kohlenstoff durch Silicium zu ersetzen. Wenn der Ersatz des Kohlenstoffs nicht ganz vollständig eintritt, so kommt das daher, dafs sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Silicium- und der Kohlenstoffverbindung des Eisens bildet, ein Gleichgewichtszustand, dessen Bedingungen schwanken mit der Temperatur und mit den im Bade enthaltenen Unreinheiten. Dies ist allgemein der Fall bei weifsem und grauem Gufseisen. *Tr.*

G. Tolomei. Ueber die Oxydation des Eisens und des Stahls[1]). — Bei der Oxydation des Eisens hängt die Bildung der nicht magnetischen Eisenhydroxyde oder des magnetischen Oxydes von folgenden Bedingungen ab. Der gewöhnliche Rost entsteht, wenn das Eisen in ruhigem Zustande unter dem Einflusse der Luft oder in feuchter Luft oder in Wasserdampf bleibt oder auf nicht zu hohe Temperaturen (unter 500°) erhitzt oder in Wasser getaucht wird. Setzt man das Eisen aber oft Schwingungen aus (z. B. bei Eisenbahngeleisen, Elektromagneten, Telegraphendrähten) oder bringt man es in feuchter Luft oder in Wasserdampf auf hohe Temperaturen (über 500°) oder entzündet es im Sauerstoff oder benutzt es bei starkem elektrischen Strome als Anode, so entsteht magnetisches Eisenoxyd. *Tr.*

Eugen Woska. Ueber Ferrum oxydato-oxydulatum [Aethiops martialis][2]). — Da Schlickum in der Realencyklopädie der gesammten Pharmacie die Vorschrift der 6. Auflage der Oesterr. Pharmakopöe für die Darstellung obigen Präparates kritiklos aufgenommen hat und selbst dem Präparate eine chemische Formel zuschreibt, so hat Verfasser durch den Versuch bewiesen, dafs man nach der genannten Vorschrift, die aus gewissen Gründen nicht in der 7. Auflage der Oesterr. Pharmakopöe Aufnahme gefunden hat, nicht zu einem der Formel $Fe_3O_4 + H_2O$ völlig ent-

[1]) Revista scient. ind. 1895, S. 27, 143; Ref.: Chemikerzeit. 19, Rep. 289. — [2]) Pharm. Post 28, 317—319.

sprechenden Präparate gelangt. Da überdies der Körper wenig resorptionsfähig, also für medicinische Zwecke wenig tauglich, so ist es begreiflich, dafs man dieses Präparat in die neue Auflage nicht wieder aufgenommen hat. *Tr.*

C. M. H. Lyte. Verbesserte Methode der Bereitung eines Farbstoffes aus Eisenoxyd[1]). — Gebrannter Pyrit oder das als Rückstand vom nassen Kupferextractionsprocefs bleibende „purple ore" wird mit Aetzkali erhitzt, bis das Gemenge in ein Ferrit oder Ferrat übergeführt ist. Dasselbe wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, das Eisenoxyd wird gewaschen und gemahlen und das Alkali wird aus der Lösung wieder gewonnen. Unlösliche Substanzen können durch Behandlung des Ferrats mit kaltem Wasser und Filtration entfernt werden. *Op.*

Michel Nicholas d'Andria. Verfahren zur Darstellung von rothem Eisenoxyd [Caput mortuum][2]). — Man mischt den Eisenvitriol vor dem Glühen mit einer Magnesiumverbindung (z. B. Magnesiumsulfat), welche nach dem Glühen in Wasser löslich ist, so dafs das rothe, in Wasser unlösliche Eisenoxyd leicht durch Auslaugen gewonnen werden kann. Das Magnesiumsulfat spielt hierbei eine vollkommen indifferente Rolle und bewirkt durch seine Anwesenheit nur die Herabminderung der zur Zersetzung des Eisenvitriols erforderlichen Temperatur. *Op.*

Ludwig Möser. Zur Kenntnifs der eisensauren Salze[3]). — Verfasser giebt zunächst in Kürze eine Zusammenstellung der bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Kaliumferrat bezw. Natrium- und Baryumferrat. Um möglichst reines manganfreies eisensaures Kalium zu erhalten, hat Verfasser abgeprefstes, manganfreies Eisenhydroxyd (80 bis 90 g) mit Wasser (80 g) und gereinigtem festen Aetzkali (50 g) angerührt und in die erkaltete Mischung nach und nach 5 g Brom eingetragen. Man giebt nunmehr nochmals eine gesättigte Lösung von Aetzkali (ca. 20 g) zur Masse und erwärmt vorsichtig auf 60°. Die Umsetzung von Eisenhydroxyd in Kaliumferrat erfolgt fast quantitativ. Man sammelt die erkaltete schwarze Masse von Kaliumferrat und trocknet das mit Aetzkali, Bromkalium und Kaliumbromat verunreinigte Product. Das Aetzkali entfernt man dann mittelst 96 proc. Alkohol; um das Bromkalium zu beseitigen, wäscht man mit Aether nach und löst das getrocknete eisensaure Kalium wieder in Wasser (50 g in 100 bis 200 H_2O), giefst die Lösung

---

1) Engl. Pat. Nr. 16638; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 13, 962. — 2) D. R.-P. Nr. 78639. — 3) Arch. Pharm. 233, 521—527.

in überschüssigen 85 proc. Alkohol (ca. 3 Liter) und sammelt dann das wieder ausgefällte Kaliumferrat. Das Bromkalium bleibt in Lösung. Das so gewonnene, nur noch etwas Kaliumbromat enthaltende Kaliumferrat bildet ein schwarzrothes, wenig hygroskopisches Pulver. Es ist in Wasser leicht löslich, unlöslich hingegen in Aether, Chloroform und starkem Alkohol. Concentrirte wässerige Lösungen werden rasch zersetzt, stark verdünnte sind stundenlang haltbar. Beim Erhitzen auf 250° zerfällt das eisensaure Kalium unter Sauerstoffentwickelung und liefert blafsgrünes Kaliumferrit. Sofortige Zersetzung des eisensauren Kalis bewirken alle Säuren, sowie alle sauer reagirenden Salze. Zur Darstellung von *eisensaurem Baryt* kann man Kaliumferratlösung mit Chlorbaryum versetzen oder Eisenhydroxyd bei Gegenwart von überschüssiger Baryumhydroxydlösung mit unterchlorigsauren bezw. unterbromigsauren Salzen behandeln. Derselbe bildet ein ziegelrothes bis dunkelcarmoisinrothes, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Baryumferrat setzt sich mit concentrirter Rubidium- bezw. Cäsiumcarbonatlösung zu löslichen Rubidium- oder Cäsiumsalzen um, die durch Alkohol als dunkelrothe, mit Carbonat verunreinigte Pulver ausgefällt werden. *Tr.*

Claude A. O. Rosell. Die Ferrate[1]. — Verfasser giebt zunächst eine Uebersicht der Arbeiten, die eine Darstellung von eisensauren Salzen behandeln, und kommt dann auf Grund zahlreicher Versuche zu folgender Methode, die auf trockenem Wege die Darstellung von Natriumferrat ermöglicht. Er erhitzte Eisenoxyd und Natriumsuperoxyd bis zum Schmelzen und behandelte dann die Schmelze mit Eiswasser, um jede Temperaturerhöhung möglichst beim Lösen zu vermeiden. Man erhält so das Natriumferrat in Lösung. Versuche, Eisendioxyd durch Einwirkung von Eisenmonoxyd auf Eisentrioxyd darzustellen, waren erfolglos. Als zu diesem Zwecke zur Natriumferratlösung eine Eisensalzlösung gefügt wurde, die durch organische Stoffe bei Anwesenheit von Alkali in Lösung gehalten wurde, fand jedesmal eine Oxydation der organischen Substanz statt. Auch mittelst Baryumferrat und Eisenchlorid gelang die Darstellung des Dioxydes nicht, es resultirte nur gewöhnliches Oxyd. Auf jeden Fall ist, wenn Dioxyd überhaupt entsteht, dasselbe sehr unbeständig. Das beständigste Ferrat ist das Baryumferrat, $BaFeO_4 . H_2O$. Suspendirt man Baryumferrat in Wasser und leitet Kohlensäure ein, so tritt Zersetzung ein und man erhält Baryumcarbonat, Eisen-

[1] Amer. Chem. Soc. J. 17, 760—769.

hydroxyd und Sauerstoff. Salzsäure zersetzt es unter Freiwerden von Chlor. Digerirt man Baryumchromat mit einer Lösung von Natriumferrat, so bildet sich Baryumferrat und die Farbe der Lösung schlägt von roth nach gelb um, da Natriumchromat sich bildet. Digerirt man Baryumferrat mit einer kalten Lösung von Alkalicarbonat, Sulfat oder Triphosphat, so wird nur Alkaliferrat gebildet. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Natriumferratlösung ein, so soll nach Fremy Natriumthioferrat entstehen und sich die Reaction durch eine smaragdgrüne Färbung zu erkennen geben. Wie Versuche des Verfassers zeigen, entsteht diese Färbung nicht immer, sondern nur dann, wenn die Lösung manganhaltig war. Es wird einfach das Ferrat reducirt und es erscheint dann die grüne Färbung der Manganatlösung. Am einfachsten erhält man die Alkaliferrate, indem man Chlor in eine starke Alkalilauge, die Eisenhydroxyd suspendirt enthält, einleitet. *Tr.*

Amos Peaslee Brown. Ein vergleichendes Studium des chemischen Verhaltens von Pyrit und Marcasit[1]. — Verfasser weist zunächst auf die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften dieser beiden Vorkommnisse von FeS_2 hin, von denen der Pyrit das isometrische, Marcasit hingegen das orthorhombische Mineral darstellt. Pyrit läfst sich ferner auf verschiedenen Wegen künstlich darstellen, nicht aber der Marcasit. Verschieden ist das Verhalten beider Mineralien gegenüber den atmosphärischen Einflüssen. Pyrit verändert sich wenig an der Luft, Marcasit leicht und giebt Ferrosulfat, während das Hauptproduct der Verwitterung vom Pyrit in der Natur der Limonit, $Fe_4O_3(OH)_6$, ist. F. Smith hat das Verhalten der beiden oben genannten Mineralien bei der Oxydation durch den elektrischen Strom untersucht und festgestellt, dafs unter dieser Bedingung aller Schwefel im Marcasit oxydirt werden kann, während in derselben Zeit weniger als die Hälfte des Schwefels im Pyrit oxydirt wird. Verfasser hat nun die beiden Mineralien mit Kaliumpermanganatlösung von wechselndem Gehalt ($^1/_{100}$-Normal, 1 Proc., 3 Proc., 5 Proc.) bei verschiedenen Temperaturen oxydirt und die Menge der gebildeten Schwefelsäure bestimmt. Die Oxydationsversuche sind bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Oxydationsversuche sind graphisch durch Curven dargestellt. Die Tabellen, in denen die Versuchsergebnisse zusammengestellt sind, zeigen, dafs die Werthe bei den beiden Mineralien nicht

[1] Chem. News 71, 120—121, 130—132, 144—145, 155, 171—172 und 179—181, sowie Proc. of the Amer. Philos. Soc. 33, Nr. 145.

sehr viel sich unterscheiden, dafs jedoch der Marcasit etwas stärker oxydirt wird, als der Pyrit. Durch Steigerung der Concentration der Permanganatlösung, sowie der Temperatur wird in beiden Fällen die Oxydation erhöht. Weitere Versuche wurden nun mit beiden Mineralien ausgeführt, bei denen es sich mehr um einen Angriff des Eisens, als des Schwefels handelte. Von diesen Versuchen ist besonders zu erwähnen die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Mineralien bei erhöhter Temperatur. Hierbei zeigte sich, dafs HCl stärker auf das Eisen des Pyrits wirkt, als auf dasjenige des Marcasits. In beiden Fällen entstand Eisenchlorür und freier Schwefel, in Folge der reducirenden Wirkung von Schwefelwasserstoff auf das zunächst entstehende Eisenchlorid. Als beide Mineralien schliefslich mit Chlorammon bei 335° in einer Stickstoffatmosphäre behandelt wurden, wurde bei Marcasit nur Eisenchlorür, bei Pyrit neben wenig Eisenchlorür auch Eisenchlorid gebildet. Besonders interessant ist das Verhalten der beiden Mineralien gegen neutrale Kupfersulfatlösung unter Druck. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Salz ohne Einflufs auf die Mineralien. Als die Mineralien aber mit der Lösung des Salzes in geschlossenen Röhren in einer Kohlensäureatmosphäre sechs Stunden auf 200° im Autoclaven erhitzt wurden, waren die Mineralien vollständig unter Bildung von Schwefelkupfer zersetzt. Beim Marcasit enthielt die hierbei resultirende Lösung alles Eisen als Ferrosulfat, wie eine Titration mit Permanganat ergab, beim Pyrit hingegen betrug die Menge des als Eisenoxydulsalz gelösten Eisens nur ein Fünftel des vorhandenen Eisens, das Uebrige war als Eisenoxydsalz in Lösung. Aus diesem Verhalten schliefst Verfasser, dafs Marcasit der

```
                 S
Structurformel F<|   oder einem Multiplum davon entspricht.
                 S
```

Für Pyrit hingegen wird die Formel $4\,Fe_{'''}Se_2Fe_{''}S_2$ aufgestellt. Die Structurformel des Pyrites liefse sich dann durch Formel (I)

```
                     S—Fe=S
                     |
                     S
             S—Fe<   S                              S
            /        S                         Fe<  |
   I.  Fe''<         |             II.  Fe<S  /     S
            \        S                      S       S
             S—Fe<   S                       \ Fe<  |
                     |                              S
                     S—Fe=S.
```

zum Ausdruck bringen. Hiermit steht in Einklang die Thatsache, dafs bei der Oxydation mittelst des elektrischen Stromes

nach Smith 21 bis 22 Proc. Schwefel abgespalten werden, während man 21,33 Proc. durch Rechnung findet, wenn man einen Uebergang der Formel I in Formel II zu Grunde legt. *Tr.*

Charles Anthony Burghardt. Verfahren, Eisenchlorid in feste und haltbare Form überzuführen [1]). — Das nach dem Hauptpatent [2]) benutzte Glaubersalz soll ganz oder theilweise durch Aluminiumsulfat ersetzt werden. *Op.*

U. Antony und G. Giglio. Die hydrolytische Spaltung des Eisenchlorids [3]). — Neutrale Lösungen von Eisenchlorid zersetzen sich langsam unter Bildung von freier Salzsäure und Ausscheidung von colloidalem Eisenhydroxyd. Bei einem Gehalte der Lösung von 0,008 g $FeCl_3$ im Liter ist die Hydrolyse nach 48 Stunden nahezu beendet, Lösungen von 1,5 g im Liter und mehr dagegen zeigen keine merkliche Abscheidung von Eisenhydroxyd. Es scheint übrigens, als wenn die Umsetzung so verläuft, dafs die drei Chloratome des Eisenchlorides nach einander durch OH-Gruppen ersetzt werden, indem sich $FeCl_2OH$ und $FeCl(OH)_2$ als Zwischenstufen bilden. Man kann den Fortschritt der Hydrolyse leicht verfolgen, wenn man berücksichtigt, dafs Eisenchlorid mit Blutlaugensalz eine blaue Färbung giebt, Ferrihydroxyd dagegen nicht. Werden indessen vollkommen hydrolysirte Lösungen mit Blutlaugensalz versetzt, so tritt nach einiger Zeit dennoch eine Blaufärbung ein, indem das Gleichgewicht der Hydrolyse allmählich rückwärts verschoben wird. *R.*

H. Hérissey. Invertirende Wirkung des officinellen Eisenchlorides [4]). — Verfasser hat Eisenchloridlösungen dem Lichte ausgesetzt und gleichzeitig im Dunkeln aufbewahrt. In beiden Fällen war eine Veränderung der Lösungen zu bemerken, stärker jedoch bei der belichteten, als der im Dunkeln aufbewahrten Lösung. Setzt man zu solchen Eisenchloridlösungen Zuckerlösung, so tritt Inversion derselben ein und zwar bei der belichteten Probe viel stärker, als bei der vor dem Lichte geschützten. *Tr.*

Röser. Notiz über den Einflufs des Lichtes auf eine Eisenchloridflüssigkeit [5]). — Eine eisenchlorürhaltige Eisenchloridlösung hatte, dem Licht ausgesetzt, einen starken Niederschlag abgesetzt, während eine Lösung gleicher Herkunft, die im Dunkeln aufbewahrt war, diese Erscheinung nicht zeigte. Der Niederschlag war ein Oxychlorid von der Formel $Fe_2Cl_6 . 6 Fe_2O_3 + 9 H_2O$.

[1]) D. R.-P. Nr. 80657. — [2]) D. R.-P. Nr. 75547; JB. f. 1894, S. 622. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 1—12. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 2, 203—206. — [5]) Daselbst, S. 250—252.

Controlversuche zeigten, dafs die im Dunkeln aufbewahrten Proben bei der Belichtung gleichfalls Niederschläge bildeten, während eine eisenchlorürfreie Eisenchloridlösung bei der Belichtung sich nicht verändert. *Tr.*

Alfred S. Miller. Ueber das chemische Verhalten des Ammoniaks gegen Eisenchlorid und Eisenchlorür[1]). — Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit sind folgende: Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Ammoniakgas über wasserfreies Eisenchlorid, so absorbirt 1 Mol. $FeCl_3$ 6 Mol. Ammoniak und bildet $FeCl_3 6NH_3$. In einer vollkommen trockenen Atmosphäre vermag Eisenchlorid 5 Mol. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur festzuhalten und giebt $FeCl_3 . 5NH_3$. Erhitzt man eine Probe hiervon auf 100°, so entsteht $FeCl_3 . 4NH_3$, beim Erhitzen auf 200° hingegen $FeCl_3 . NH_3$, während bei 280° sich die Substanz dissociirt. Die oben erwähnte Ammoniakverbindung $FeCl_3 . 6NH_3$ löst sich nicht in Wasser, beim längeren Stehen mit Wasser ist Eisenhydroxyd gebildet, während Ammoniak und Chlor sich im Wasser nachweisen lassen. Von Eisenchlorür wird Ammoniak leichter absorbirt als von Eisenchlorid, es entsteht $FeCl_2 . 6NH_3$, welches sich an der Luft sehr leicht durch Oxydation braun färbt. Läfst man diese Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure stehen, so erhält man $FeCl_2 . 5NH_3$, während beim Erhitzen auf 100° sich $FeCl_2 . 2NH_3$ bildet. *Tr.*

V. Thomas. Ueber einige Verbindungen des Stickoxydes mit den Chloriden des Eisens[2]). — Läfst man Eisenchlorid, welches mehrere Male sublimirt und sehr trocken ist, in einem mit Stickoxyd gefüllten Ballon verweilen, so wird das Gas allmählich absorbirt und man erhält eine Verbindung von der Formel Fe_2Cl_6NO. Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch bei ca. 60°, so entsteht ein rothes Pulver von der Formel $2Fe_2Cl_6 . NO$. Auch beim Ueberleiten von NO über Eisenchlorid in der Kälte bezw. in der Wärme entstehen diese beiden Körper. Arbeitet man jedoch bei einer Temperatur, bei der Eisenchlorid sublimirt, so entsteht neben Eisenchlorür Nitrosylchlorid. Leitet man in eine gesättigte ätherische Lösung von Eisenchlorid Stickoxyd ein und läfst den Aether über Schwefelsäure unter einer Glocke verdunsten, so erhält man schöne, schwarze Nadeln von der Formel $FeCl_2NO + 2H_2O$. Bringt man jedoch vor beendigter Krystallisation die syrupöse, theilweise krystallinische Masse

[1]) Amer. Chem. J. **17**, 570—578. — [2]) Compt. rend. **120**, **447—449**; Bull. soc. chim. [3] **13**, 229—231 und 385—386.

auf eine poröse Porcellanplatte bei 60°, so erhält man kleine, gelbe Krystalle von der Formel $FeCl_2NO$. Diese Körper lösen sich ohne Gasentwickelung in Wasser, bei der Behandlung mit Alkalien entsteht Eisenoxydulhydrat und Ferrocyanid giebt einen weifsen Niederschlag. Vielleicht sind diese Körper identisch mit demjenigen, den Graham erhielt, als er eine alkoholische Eisenchlorürlösung mit N_2O_3 sättigte. *Tr.*

V. Thomas. Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenchlorür[1]). — Leitet man vollständig trockenes Stickoxyd über wasserfreies Eisenchlorid, so bildet sich immer, aber häufig in sehr kleinen Mengen ein gelbrauner Körper, wenn das Gas über das genügend hoch erhitzte Eisenchlorid ($FeCl_3$) geleitet wird. Dieser Körper zieht sehr begierig Wasser an, er entspricht der Formel $Fe_2Cl_4.NO$ und entsteht gemäfs den nachstehenden Gleichungen $Fe_2Cl_6 + 2NO = Fe_2Cl_4 + 2NOCl$; $Fe_2Cl_4 + NO = Fe_2Cl_4.NO$. Der Körper scheint sich nicht bei directer Einwirkung von NO auf Fe_2Cl_4 zu bilden. Wird Eisenchlorid durch Stickoxyd reducirt, so bildet sich bei weiterer Einwirkung von NO, ebenso wie bei directer Einwirkung von NO, auf Eisenchlorür ein rother Körper von der Formel $5Fe_2Cl_4.NO$. Aufserdem kennt man noch eine dritte Verbindung $Fe_2Cl_4.2NO$, die schon Graham dargestellt hat. Alle drei genannten Verbindungen scheinen nach diesbezüglichen Versuchen des Verfassers keine grofse Neigung zur Dissociation zu besitzen. Löst man die Verbindung $Fe_2Cl_4.2NO$ in Wasser, so beobachtet man keine Gasentwickelung. Bringt man auf die anderen beiden (NO)-ärmeren Verbindungen wenig Wasser, so tritt allerdings eine Gasentwickelung ein, nicht aber bei viel Wasser. Die Lösungen sind trüb, von gelber bis rother Farbe, niemals aber schwarz, wie die Flüssigkeit, die man bei Einwirkung von NO auf wässerige Lösungen von Eisenoxydulsalzen erhält. Fügt man Alkali zu einer Lösung der drei erwähnten Körper, so erhält man eine Fällung, nie aber Gasentwickelung, während man eine solche beobachtet, wenn man eine mit Stickoxyd gesättigte Eisenoxydulsalzlösung mit Alkali versetzt. Zum Schlufs erwähnt Verfasser noch eine eigenartige Reaction, die er mittelst $AgNO_3$ auf die wässerige Lösung von $Fe_2Cl_4.2NO$ erhielt, sowie das Verhalten der Fällungen, welche mittelst Kalilauge aus den Lösungen der Verbindungen $Fe_2Cl_4.NO$ und $5Fe_2Cl_4.NO$ erhalten werden, bei der Einwirkung des Vacuums und ferner noch die Einwirkung von Stickoxyd auf die Lösungen obiger Verbindungen. *Tr.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 947—953.

V. Thomas. Einwirkung von Stickoxyd auf einige Metallchloride, Eisenchlorür, sowie Wismuth- und Aluminiumchlorid [1]. — Läfst man Stickoxyd auf Eisenchlorid bei höherer Temperatur reagiren, so entsteht durch Reduction zunächst Eisenchlorür und man erhält beim längeren Einleiten einen festen, rothen Körper, der nach geeigneter Reinigung der Formel $5 Fe_2 Cl_4 . NO$ entspricht. Während der erwähnten Reduction entweichen überschüssige gelbliche Dämpfe, die sich zu einem braunen Pulver condensiren. Der letztgenannte Körper entspricht der Formel $Fe_2 Cl_4 . NO$. Beide Körper sind sehr hygroskopisch. Stickoxyd wirkt auf trockenes Wismuthchlorid ein unter Bildung der Verbindung $Bi Cl_3 . NO$. Aluminiumchlorid liefert bei analoger Behandlung den Körper $Al_2 Cl_6 . NO$. Die Wismuthverbindung ist schön gelb, die Aluminiumverbindung blafsgelb gefärbt; beide sind sehr hygroskopisch. *Tr.*

V. Thomas. Ueber einige Eigenschaften von Verbindungen des Eisenchlorürs mit Stickoxyd [2]. — Verfasser hat in früheren Abhandlungen (Compt. rend. 120, 447—449 und 121, 128—130) drei neue Verbindungen von Stickoxyd und Eisenchlorür beschrieben und prüft nun in dieser neuen Untersuchung, ob diese von ihm dargestellten Körper dissociirbar sind oder nicht. Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs keiner von den drei Körpern bei gewöhnlicher Temperatur Neigung zur Dissociation besitzt. Ferner hat Verfasser die Einwirkung des Wassers auf diese Körper geprüft. Löst man die Verbindung $Fe_2 Cl_4 . 2 NO$ in Wasser, so ist eine Gasentwickelung nicht zu beobachten, während allerdings Verbindungen mit weniger Stickoxyd bei der Behandlung mit Wasser Gasentwickelung zeigen. Fügt man Alkali zu einer wässerigen Lösung (sauerstofffrei) der erwähnten Verbindungen, so erhält man eine grauweifse Fällung, die blaugrün und schliefslich schwarz wird. Am besten beobachtet man diesen Farbenwechsel bei der Verbindung $Fe_2 Cl_4 . NO$ mit Ammoniak. Giebt man Silbernitrat zu einer Lösung der Verbindung $Fe_2 Cl_4 . 2 NO$ und filtrirt durch ein mit kaltem Wasser gewaschenes Filter, so gehen die ersten 3 oder 4 Tropfen trüb durch, die Fällung ist weifs und scheint dem Chlorsilber analog zu sein. Hierauf wird die Flüssigkeit vollkommen klar und löst die Anfangs gebildete Fällung wieder auf. Verfasser glaubt, dafs die Fällung untersalpetrigsaures Silber sei. Obige Eigenthümlichkeit zeigten die anderen beiden Verbindungen nicht. Läfst man auf eine Lösung

[1]) Compt. rend. 121, 128—130. — [2]) Daselbst, S. 204—206.

von $Fe_2Cl_4.NO$ und $5Fe_2Cl_4.NO$ Stickoxyd einwirken, so ist die Absorption dieses Gases nur sehr langsam und sehr gering. Im Vacuum geben die Fällungen, welche man aus den Lösungen der Salze $Fe_2Cl_4.NO$ und $5Fe_2Cl_4.NO$ mittelst Kalilauge erhält, reinen Stickstoff ab. *Tr.*

K. A. Hofmann und O. F. Wiede. Neue Nitrosoverbindungen des Eisens[1]. — Verfasser haben wohlcharakterisirte Salze einer Säure von der Formel $Fe(NO)_2S.SO_2OH$ dargestellt und untersucht. Das *Kaliumsalz* dieser *Dinitrosoeisenthiosulfosäure*, $Fe(NO)_2S_2O_3K + H_2O$, entsteht in Form von bronzeglänzenden, rothbraunen Blättchen, wenn man Stickoxyd durch eine concentrirte Lösung von 200 g Eisenvitriol und 300 g Kaliumthiosulfat in Wasser mehrere Stunden leitet. Durch Lösen in möglichst wenig Wasser von 80° und Abkühlen der Lösung kann das Salz umkrystallisirt werden. In warmem Wasser ist das Salz verhältnifsmäfsig schwer, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, von 50 proc. Alkohol, sowie Aceton wird es in der Wärme gelöst. Das *Natriumsalz*, $Fe(NO)_2S_2O_3Na + 2H_2O$, wird analog dem Kaliumsalze dargestellt. Es bildet schwarze Blättchen bezw. lange Nadeln, die in Wasser und Alkohol erheblich leichter löslich sind, als das Kaliumsalz. Es ist sehr zersetzlich und mufs in einer Stickoxydatmosphäre aufbewahrt werden. Das *Ammoniumsalz*, $Fe(NO)_2S_2O_3NH_4 + H_2O$, ist wie das Kaliumsalz beständig und bildet grofse, glänzend schwarze Platten. *Tr.*

K. A. Hofmann und O. F. Wiede. Weitere Mittheilungen über Nitrosoverbindungen des Eisens[2]. — Im Anschlufs an die a. a. O. schon beschriebenen *Salze* der *Dinitrosoeisenthiosulfosäure*, nämlich das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz, haben Verfasser durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Chlorrubidium bezw. Chlorcäsium das *Rubidium-* bezw. *Cäsiumsalz* dargestellt. Ersteres entspricht der Formel $Fe(NO)_2S_2O_3Cs$, letzteres der Formel $Fe(NO)_2S_2O_3Rb + H_2O$. Beide Salze bilden schwarze, glänzende Krystalle. Ein Thalliumsalz darzustellen, gelang nicht. In der Dinitrosoeisenthiosulfosäure kann man die Sulfogruppe leicht abspalten. Kocht man die wässerige Lösung des Natriumsalzes, bis keine Gasentwickelung mehr auftritt, so erhält man das Natriumsalz der *Eisenheptanitrososulfosäure*. Aus diesem haben Verfasser das bereits bekannte Thalliumsalz $Fe_4(NO)_7S_3Tl$, sowie die bisher noch nicht analysirten *Cäsium-* und *Rubidiumsalze* dargestellt. Letzteres entspricht der Formel $Fe_4(NO)_7.S_3Rb + H_2O$,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 318—322. — [2]) Daselbst 9, 295—303.

und bildet ein schwarzes, krystallinisches Pulver; das Cäsiumsalz, der Formel $Fe_4(NO)_7S_3Cs + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt, stellt ein mattschwarzes Krystallpulver dar. Das Ammoniumeisenheptasulfonat entsteht ferner, wenn man frisch gefälltes Ferrosulfid, welches in Wasser suspendirt ist, ca. 10 Stunden mit Stickoxyd behandelt. Das Ammoniak wird bei diesem Processe offenbar durch theilweise Reduction des Stickoxydes durch Ferrosulfid gebildet. Auch bildet sich das erwähnte Ammoniumsalz, wenn man Stickoxyd durch ein Gemenge von Ferrohydroxyd (aus 150 g Eisenvitriol) und Schwefelkohlenstoff (50 g), das mit Ammoniak gesättigt ist, hindurchgehen läfst. Durch heifsen Alkohol kann man das *Ammoniumsalz*, $Fe_4(NO)_7S_3(NH)_4 + H_2O$, isoliren. Dasselbe bildet glänzend schwarze Nadeln. Auch durch Einleiten von Stickoxyd in ein Gemenge von Ferrohydroxyd und Schwefelkohlenstoff ohne Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz. *Dinitrosoeisenäthylmercaptid*, $[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2$, erhält man, wenn in eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol (150 g) nach dem Vermischen mit 60 g Kalilauge und 25 g Aethylmercaptan längere Zeit Stickoxyd eingeleitet wird. Der mittelst heifsen absoluten Alkohols gelöste Ester krystallisirt aus der Lösung in grofsen, schwarzen, sechsseitigen Platten (Schmelzp. 78°) und ist identisch mit dem von Pavel aus dem Kalisalz $Fe(NO)_2SK + 2H_2O$ durch Umsetzung mittelst Jodäthyl gewonnenen Producte. In anologer Weise kann man, wenn man anstatt Aethylmercaptan Thiophenol anwendet, zum *Dinitrosoeisenphenylmercaptid*, $C_6H_5SFe(NO)_2$, gelangen, welches glänzend schwarze, blätterige Krystalle vom Schmelzp. 179° bildet. *Tr.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Eisenborides[1]). — Diese neue Verbindung erhält man 1., indem man langsam die Dämpfe von Borchlorid über reducirtes, sehr reines Eisen leitet, das in einem Porcellanrohr zur dunklen Rothgluth erhitzt wird, wobei sich Eisenchlorid verflüchtigt und im Rohr amorphes Eisenborid verbleibt, oder 2., indem man Bor und reines Eisen auf 1100 bis 1200° erhitzt. Beträgt der Borgehalt dieser Verbindung ca. 9 Proc., so besitzt sie eine krystallinische Structur. Bringt man unter den eben beschriebenen Bedingungen einen Cylinder von weichem Eisen auf amorphes, sehr reines Bor, so erhält man eine borhaltige Eisenschmelze, deren Schmelzpunkt bei einem Gehalt von 8 bis 9 Proc. Bor ca. 1050° beträgt. Bei einem Gehalt von 15 Proc. Bor tritt das Schmelzen viel schwieriger

[1]) Compt. rend. 120, 173—177; Bull. soc. chim. [3] 13, 956—959.

ein, noch schwerer bei 20 Proc. Bor. Eisenborid erhält man auch, wenn man im elektrischen Ofen in einem mit Bor ausgefütterten Kohletiegel Stücke von weichem Eisen mit einem Strom von 300 Amp. und 65 Volt fünf bis sechs Minuten erhitzt. Ist die Temperatur im elektrischen Ofen zu hoch, so kann auch der Kohlenstoff des Tiegels mit dem Bor in Reaction treten. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene, zerkleinerte Metallregulus wird mit Salzsäure, die mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, behandelt, der krystallinische Rückstand mit Wasser und schliefslich mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Krystalle des *Eisenborids* entsprechen der Formel BFe, sind glänzend, von grauer, ein wenig gelblicher Farbe und besitzen das spec. Gew. 7,15 bei 18°. An feuchter Luft bedecken sie sich mit einer ockerfarbenen Schicht, an trockener Luft sind sie beständig. Von Chlor und Brom wird das Borid beim Erhitzen angegriffen, während Jod bei 1100° ohne Wirkung ist. Im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt das Borid mit Glanz, auch Schwefel und Phosphor greifen beim Erhitzen dasselbe an. Bei der Schmelztemperatur des Kaliumchlorats wird das Borid nicht angegriffen, wohl aber unter Entflammung, sobald man die Temperatur erhöht; ein Gleiches gilt für Kaliumnitrat. Von geschmolzenen Alkalicarbonaten wird das Borid rasch zerstört. Concentrirte und verdünnte Schwefelsäure sind in der Kälte ohne Wirkung, beim Siedepunkt der concentrirten Säure tritt hingegen Zersetzung ein. Von Salzsäure und Flufssäure wird es angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst es leicht. *Tr.*

Nickel. Kobalt.

Clemens Winkler. Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt [1]. — Verfasser hat eine Revision der Atomgewichte genannter Elemente vorgenommen. Als Ausgangsmaterialien dienten reine, auf Platin elektrolytisch niedergeschlagene Metalle. Versuche, durch Umsetzung der Metalle mit einer Auflösung von Kaliumgoldbromid und Wägung des dabei zur Abscheidung gelangten Goldes zu den gewünschten Atomgewichten zu gelangen, zeigten, dafs das Gold nicht völlig frei von Ni oder Co zu erhalten war. Gleichfalls ohne Erfolg waren die Versuche des Verfassers, bei denen das Atomgewicht durch Auflösen der Metalle in HCl und Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs bestimmt

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 8, 1—11.

werden sollte. Die Bestimmung der Atomgewichte wurde schliefslich in der Weise ausgeführt, dafs die reinen Metalle mit überschüssiger Jodlösung (Jod in Jodkalium, ca. $^1/_{10}$-Normal) gelöst und der Jodüberschufs zurückgemessen wurde. Das zur Jodlösung verwendete Jod war besonders durch Sublimation gereinigt und wurde in fester Form bei den einzelnen Bestimmungen gewogen und erst nachträglich im Wägegläschen mit 40 proc. Jodkaliumlösung in Lösung gebracht. Zur Auflösung des Metalls blieb dasselbe mit der Jodlösung einen Tag lang in Berührung. Der Jodüberschufs wurde schliefslich mit Natriumthiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung zurücktitrirt. Das Nickel läfst sich unter Einhaltung gewisser Vorschriften leicht elektrolytisch in reinem Zustande erhalten, nicht so das Kobalt, welches immer eine gewisse Menge Kobaltoxyd (0,55 Proc.) enthielt und zur Beseitigung des letzteren in reinem Wasserstoffgas erhitzt werden mufste. Es wurden nach der erwähnten Methode als Durchschnitt verschiedener Bestimmungen folgende Atomgewichtszahlen erhalten:

$$Ni = 58,7155,$$
$$Co = 59,3678.$$

Bezogen sind diese Zahlen auf H = 1 und J = 126,53. *Tr.*

Clemens Winkler. Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt[1]. — Da die vom Verfasser ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen genannter Metalle nach der Jodmethode für Kobalt einen höheren Werth ergaben als für das Nickel, so sind, wenn auch nur mündlich oder brieflich, dem Verfasser Einwendungen über diese Methode gemacht worden. Hierbei handelt es sich um die Möglichkeit einer Verunreinigung der verwendeten Materialien, des Jods, der Metalle und des Wasserstoffs. Verfasser weist diese Einwendungen insofern zurück, als sowohl das Jod sowie der Wasserstoff von ihm im Zustande völliger Reinheit verwendet und auch in dieser Hinsicht geprüft seien. Dafs das Kobaltmetall beim Glühen im Wasserstoffstrome eine Occlusion von Wasserstoff aufweise, ist denkbar, jedoch dürfte die Menge des nach dem Erkalten zurückbleibenden Wasserstoffs gering sein. Da das Nickel dem Eisen sehr nahe steht und man hier ein ähnliches Verhalten kennt, so hat Verfasser beim Eisen das Atomgewicht nach der bei Nickel und Kobalt angewandten Jodmethode bestimmt und zwar an Eisen vor und nach dem Erhitzen im Wasserstoff. Die hierbei gefundenen Werthe sind 56,0499 bezw. 56,0162. Es zeigt sich allerdings ein geringer Unterschied,

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 8, 291—295.

doch ist es fraglich, ob diese Abweichung wirklich durch die Occlusion des Wasserstoffs bedingt ist. Es wäre schliefslich nicht ausgeschlossen, dafs eine geringe Menge von Fe_3O_4, die im Eisen enthalten sein könnte, reducirt worden sei und die Abweichung bedinge. Im Uebrigen ist der nach der Jodmethode für das Atomgewicht des Eisens gefundene Werth ziemlich übereinstimmend mit den von anderen Forschern für das Atomgewicht des Eisens ermittelten Werthen. *Tr.*

E. Haselhoff. Versuche über die schädliche Wirkung von kobalthaltigem Wasser auf Pflanzen [1]). — Durch Wasserculturversuche hat Verfasser nachgewiesen, dafs kobalthaltige Abwässer von grofsem Schaden für die Vegetation sind. Es genügen schon 1 bis 2 mg Kobalt pro 1 Liter, um das Wachsthum der Pflanzen zu stören und zu vernichten. *Tr.*

Sperry. Nickel und Nickelstahl [2]). — In einem Ueberblick zeigt Verfasser, dafs die Eigenschaften des Nickels denjenigen des Eisens sich nähern. Es nimmt bis 9 Proc. Kohlenstoff auf. Die Reinigung des Nickels läfst sich durch geringen Zusatz von Aluminium bewerkstelligen. Dasselbe wirkt ähnlich wie das Mangan im Stahl, die Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit wird aufserordentlich erhöht. Alsdann bespricht Verfasser die Nickellegirungen. Als eine der wichtigsten Verwendungen des Nickels wird seine Verwerthung zu Nickelstahl angeführt. Besonders seit der Anwendung des Harveyprocesses zur Härtung der Plattenoberfläche hat sich die Verwendung des Nickelstahls zu Panzerplatten als nützlich erwiesen. Die Propelleraxen und die Läufe der Geschütze hat man bei der Marine der Vereinigten Staaten aus Nickelstahl hergestellt. Ferner kann man ihn zur Herstellung von schwerem Gufswerk, Wagenrädern, Kesselplatten, Bicyclespeichen u. s. w. benutzen. Eisen- und Stahlplatten lassen sich damit vorschweifsen und dann verwalzen, so dafs man einen gleichmäfsigen Nickelüberzug erhält. Solches Material scheint einen guten Schutz gegen Seewasser zu bieten. *Tr.*

Ludwig Mond. Die Geschichte meines Processes der Nickelextraction [3]). — Verfasser beschreibt zunächst, wie er dazu kam, das Nickelkohlenoxyd zu entdecken. Beschäftigt mit dem Ammoniaksodaprocefs, hatte Verfasser versucht, aus der Chlorammonlösung, die bei dem genannten Processe resultirt, direct das Chlor zu gewinnen. Er fand nun, dafs es das Zweckmäfsigste

[1]) Landw. Jahrb. 24, 959—961. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 54, 401; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 71. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 945—946.

sei, wenn man das Chlorammon aus der Lösung durch Ausfrieren abschied und dann den Chlorammondampf über ein Gemisch von Magnesia und Chlorkalium leitete. Der Chlorammondampf verwandelt das Oxyd ins Chlorid und das Ammoniak wird mit einem Luftstrom fortgeleitet, während das Metallchlorid durch Erhitzen in einem Luftstrome sein Chlor abgiebt und ins Metalloxyd zurückverwandelt wird. Zum Verdrängen des Ammoniaks dienten Gase, die von einem Kalkofen kamen und wenige Procente Kohlenoxyd enthielten. Da nun Nickeltheile von diesen kohlenoxydhaltigen Gasen angegriffen wurden, so hat Verfasser die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Nickel studirt. In Gemeinschaft mit Langer hatte Verfasser nun weiterhin gefunden, dafs bei Gasen, die H, CO und eine gewisse Menge Dampf enthielten, wenn sie bei 400° über fein vertheiltes Nickel geleitet werden, alles CO in CO_2 verwandelt wird. Weitere Versuche, bei denen fein vertheiltes Nickel mit CO im Glasrohr bei verschiedenen Temperaturen erhitzt wurde, führten dann zu der Entdeckung des Kohlenoxydnickels, dessen Darstellung und Eigenschaften Verfasser beschreibt. Da Kobalt mit Kohlenoxyd nicht reagirt, kam dem Verfasser der Gedanke, Nickel von dem genannten Metalle bezw. anderen Metallen mittelst CO zu trennen und auf diese Weise besonders rein darzustellen. Nach langen mühsamen Versuchen ist es dem Verfasser gelungen, aus Nickelkupfererzen von Canada, die 40 Proc. Ni und die gleiche Menge Cu enthalten, das Nickel im Grofsen zu gewinnen. Das Erz wird zu diesem Zwecke sorgfältig geröstet, um den Schwefel zu beseitigen, und dann mit wasserstoffreichen Gasen (Wassergas oder Generatorgas) in einem geeigneten Apparate (Reductor) bei 400° reducirt. Alsdann kommt die Substanz in den Verflüchtiger (volatiliser) und wird hier bei einer Temperatur, die 80° C. nicht überschreitet, der Einwirkung von CO unterworfen. Dieser Apparat besteht aus einem eisernen Cylinder, der in mehrere Theile durch Wände getheilt ist und mit einer Rührvorrichtung versehen ist, welche fortwährend das Material von oben nach unten bewegt, während das CO in entgegengesetzter Richtung eintritt. Das CO-Gas wird hergestellt durch Ueberleiten von CO_2 über glühenden Koks. Die CO_2 wird gewonnen, indem man Feuergase eine Kaliumcarbonatlösung passiren läfst und die CO_2 dann durch Erhitzen wieder austreibt. Das Kohlenoxyd, welches mit Kohlenoxydnickel beladen ist, verläfst den Verflüchtiger, passirt eine Reihe von Kammern, die auf 180° erhitzt sind, in welchen das durch Zersetzung des Kohlenoxydnickels gebildete Nickel sich in verschiedenen Formen absetzt, während das

CO wieder in den Verflüchtiger zurückgeführt wird. Wenn die Zersetzung des Kohlenoxydnickels langsam vor sich geht, z. B. bei 150°, so kann man Substanzen, welche diese Temperatur aushalten, direct mit einem Nickelüberzug versehen. Das Material zur Gewinnung des Nickels wird wiederholt vom Verflüchtiger nach dem Reductor gebracht und umgekehrt, bis der Betrag des sich verflüchtigenden Nickels nachzulassen beginnt. Es wird dann von Neuem geröstet, um den Schwefel zu entfernen, den es noch enthält, dann mit Schwefelsäure behandelt, um einen Theil des Kupfers zu beseitigen und der Rückstand, der noch Nickel und etwas Kupfer enthält, der oben beschriebenen Behandlung unterworfen, bis das Nickel praktisch extrahirt ist. *Tr.*

Hg. Frey. Eine neue Bildungsweise von Nickelkohlenoxyd [1]). — Man übergiefst völlig trockenes, fein gepulvertes $NiCl_2$ oder $NiBr_2$ mit Ligroin, fügt dann Natrium in Schrotform hinzu und läfst in einem besonders zur Ableitung des bei der Reaction gebildeten Kohlensäureesters eingerichteten Kolben das Gemisch bei Wasserbadtemperatur mit Oxalester langsam reagiren. Es entsteht eine Gasentwickelung, die in der Hauptsache von CO stammt, dem das Nickelcarbonyl in geringer Menge beigemischt ist. Die Anwesenheit des letzteren ist am charakteristischen Geruche, sowie an einer charakteristischen weifsen, grün gesäumten Flamme, mit der das Gas brennt, oder an dem glänzenden Nickelspiegel zu erkennen, der beim Erhitzen der Ableitungsröhre sich bildet. Als Bildungsweise läfst sich dieses Verfahren nicht verwenden, da der Gehalt des Kohlenoxyds an Nickelcarbonyl zu gering ist. *Tr.*

Ludwig Münzing. Verfahren zur elektrolytischen Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut [2]). — Das an der Nickelsteinanode neben Nickel in Lösung gehende Eisen wird in einer weiteren Bäderreihe an unlöslichen Anoden entlang geführt, wobei eine Oxydation und Ausscheidung desselben aus dem Elektrolyten erfolgt. Der eisenfreie Elektrolyt wird sodann an Kathoden vorbeigeleitet und an denselben das Nickel niedergeschlagen. *Op.*

Pierre Manhes und Société Anonyme de Metallurgie du Cuivre. Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelnickel oder Rohnickel bezw. Kobalt [3]). — Das Eisen oder Schwefel enthaltende Rohmaterial wird in einem basischen Converter verblasen, wobei nach einander zuerst das Eisen unter Zusatz basischer Zuschläge

---

[1]) Ber. 28, 2512—2514. — [2]) D. R.-P. Nr. 81888. — [3]) D. R.-P. Nr. 80467.

(Boracit oder borsaurer Kalk) und sodann der Schwefel durch Zusatz der durch D. R.-P. Nr. 77427 [1]) geschützten Zuschläge (Kalk und Chlorkalk) abgeschieden und verschlackt wird. *Op.*

Ad. Carnot. Ueber die Oxydation des Kobalts und des Nickels in alkalischer Flüssigkeit [2]). — Läfst man auf Nickel- und Kobaltsalze bei Anwesenheit von Alkali Chlor oder Brom einwirken, so erhält man beim Nickel eine schwarze, beim Kobalt eine braunschwarze Fällung. Diese Fällungen sollen hydratische Sesquioxyde darstellen. Verfasser hat nun solche Fällungen dargestellt und die Menge des disponiblen Sauerstoffs in der Weise bestimmt, dafs er die Oxyde mit einer gemessenen Menge einer titrirten Lösung von reinem Alkalijodid zusammenbrachte, dann mit wenig verdünnter Salzsäure ansäuerte und, nachdem der Niederschlag verschwunden, das freie Jod mittelst Natriumthiosulfat zurücktitrirte. Das Resumé seiner diesbezüglichen Versuche ist folgendes: Schwarzes Nickeloxyd, gefällt durch unterchlorigsaures Alkali oder durch Brom bei Anwesenheit von Alkali, entspricht, abgesehen von dem gebundenen Wasser, genau der Formel Ni_2O_3. Das schwarzbraune Kobaltoxyd enthält immer mehr Sauerstoff, als der Formel eines Sesquioxyds entspricht. Auf 10 At. Kobalt findet man nach Oxydation mit Hypochlorit nicht 5, sondern 6 At. Sauerstoff. Fällt man mit Kalilauge Nickel- und Kobaltsalzlösungen, nachdem man sie vorher mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und dann erwärmt hat, so erhält man beim Nickel das grüne Hydroxydul, bei Kobalt eine hellbraune Fällung, in der die Menge des disponibeln Sauerstoffs genau 1 At. auf 2 At. Kobalt entspricht, d. h. die der Formel Co_2O_3 entspricht. Es hat also das mittelst Broms oder unterchlorigsauren Salzes gewonnene Oxyd des Kobalts eine andere Zusammensetzung als das mittelst Wasserstoffsuperoxyd und Alkali erhaltene Oxyd. Will man das Gesammtgewicht von Nickel und Kobalt bestimmen, so fällt man mit Brom und Kalilauge, wäscht den Niederschlag aus, calcinirt ihn und reducirt ihn mittelst Wasserstoff. Will man Nickel und Kobalt getrennt bestimmen, so theilt man die Lösung in zwei Theile, bestimmt in einem davon das Kobalt, indem man mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge erhitzt. Nickel wird dann als Oxydul und Kobalt als Sesquioxyd gefällt. Mittelst Jodkalium und Natriumthiosulfat ermittelt man dann das Sesquioxyd. Die zweite Hälfte der Lösung wird mit Kalilauge neutralisirt, mit Cyankalium versetzt, dann das Nickel mittelst Brom und

[1]) JB. f. 1894, S. 629. — [2]) Ann. min. [9] 7, 624—630.

Kalilauge als Sesquioxyd gefällt und letzteres volumetrisch bestimmt. *Tr.*

Ad. Carnot. Ueber die Oxydation von Kobalt und Nickel in ammoniakalischer Flüssigkeit. Anwendung zur Gewichtsbestimmung dieser Metalle [1]). — Verfasser hat die Einwirkung, welche Brom und Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ammonsalzen und überschüssigem Ammoniak bei Nickel- und Kobaltsalzen erzeugt, näher studirt. Bei Anwendung von Brom mufs die Flüssigkeit kalt sein und eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure oder Ammonsalz enthalten. In dem Augenblick, wo sie soeben durch Ammoniak übersättigt wird, tritt lebhafte Gasentwickelung ein und die Flüssigkeit wird hellrosa, wenn sie nur Kobalt, violett, wenn sie beide Metalle enthält. Man erhitzt am besten einige Minuten, um alles Kobalt in Roseokobaltisalz überzuführen. Wasserstoffsuperoxyd kann vor oder nach der Uebersättigung mit Ammoniak zugegeben werden. In der Kälte bildet sich dann zuerst eine braune Färbung, die nach einigen Minuten purpurroth oder rosa wird, je nachdem mehr oder weniger Kobalt vorhanden ist; sie wird rosaviolett, wenn das Verhältnifs des Nickels bedeutend ist. Aus der Lösung von Purpureokobaltsalz fällt Natronlauge Nickel als Oxydulhydrat, Kobalt giebt sich dann an dem rosa gefärbten Filtrat zu erkennen. Diese Reaction ist aber nur qualitativ verwendbar. Zur quantitativen Trennung der beiden Metalle benutzt Verfasser folgendes Verhalten. Roseokobaltimolybdat ist in kalter und neutraler Flüssigkeit fast unlöslich, während unter denselben Bedingungen das Molybdat von Nickel und Ammoniak sehr löslich ist. Man führt erst Kobalt in das Roseokobaltisalz über, wie oben angedeutet, fügt dann Ammoniummolybdat hinzu und neutralisirt die Flüssigkeit genau, entweder mit sehr verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Essigsäure. Es fällt dann ein pfirsichrother voluminöser Niederschlag aus, der getrocknet der Formel $Co_2O_3 . 10NH_3 . 7MoO_3 . 3H_2O$, calcinirt der Formel $2CoO . 7MoO_3$ entspricht. Man trocknet bei der quantitativen Bestimmung am besten bei 100°; das gefundene Gewicht, multiplicirt mit 0,08626, giebt die Menge des Kobalts. Diese Methode läfst sich auch für die Bestimmung des Kobalts in Gegenwart von Zink, Kupfer, ebenso wie bei Nickel anwenden. *Tr.*

Thomas Moore. Ueber die Einwirkung von reducirenden Agentien auf Nickelkaliumcyanid. Magnetisches Oxyd des Nickels [2]). — Verfasser berichtet über die Fortführung seiner früheren Ver-

---

[1]) Ann. min. [9] 7, 631—640. — [2]) Chem. News 71, 81—82.

suche[1]) und theilt mit, dafs die rothe Färbung, die durch Natriumamalgam in einer Nickelkaliumcyanidlösung hervorgerufen wird, auch durch Zink, das mit Silber oder Kupfer überzogen ist, entsteht. Dieselbe Erscheinung beobachtet man ferner, wenn eine stark alkalische Lösung des Doppelcyanids mit einer Quecksilberkathode elektrolysirt wird. Der Niederschlag, den die rothe Lösung auf Zusatz von Salzsäure giebt, konnte vom Verfasser nicht isolirt werden, da er sich rasch beim Trocknen zersetzt. In der Annahme, dafs freies Cyankalium von Einflufs auf die Reaction sein könne, setzte Verfasser zur Bindung desselben Nickelsulfat zur Lösung und erhielt so concentrirtere Lösungen, doch darf die Reduction nicht zu weit getrieben werden, da sonst bei einem gewissen Punkte das Quecksilber nach Art des Ammoniumamalgams anschwillt und die Lösung dann verunreinigt wird. Kocht man die rothe Flüssigkeit mit Chlorammon in einer nicht oxydirenden Atmosphäre, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Derselbe wurde zunächst mit heifsem Wasser mehrere Male gewaschen, dann mit siedendem verdünntem Ammoniak, das etwas Chlorammon enthält, und schliefslich wieder mit destillirtem Wasser. Man trocknet dann den vom Filter losgelösten Niederschlag bei 100° und erhält so eine schwarze Masse, die sich in Schwefelsäure oder Salzsäure und Cyankalium unter Wasserstoffentwickelung löst und vom Magneten stark angezogen wird. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel $Ni_3O . 2H_2O$ (im Original ist fälschlicher Weise die Formel $Ni_3O_2 . H_2O$ angegeben). Läfst man auf die genannte Verbindung eine neutrale Lösung von Silbernitrat einwirken, so wird quantitativ Silber gemäfs der nachstehenden Gleichung abgeschieden: $Ni_3O + 4AgNO_3 = 2Ni(NO_3)_2 + NiO + 4Ag$. Es ist möglich, dafs oben genanntes Oxyd auch bei Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf Nickelhydroxyd sich bildet. *Tr.*

G. F. Campbell. Ueber die Doppel-Chloride, -Bromide und -Jodide des Cäsiums mit Nickel und Kobalt[2]). — Diese Arbeit ist eine Uebersetzung der unter gleichem Titel vom Verfasser im Sill. Amer. J. 1894, S. 418—420 mitgetheilten Abhandlung. *Tr.*

A. Villiers. Ueber die Sulfide des Nickels und Kobalts[3]). — Verfasser weist auf den Widerspruch hin, dafs Nickel und Kobalt bei Anwesenheit von wenig freier Säure sich aus ihren

---

[1]) JB. f. 1893, S. 561. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 126—128; vgl. JB. f. 1894, S. 629. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 165—169; J. Pharm. Chim. [6] 1, 238—243.

Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht ausfällen lassen, während, wenn sie durch Alkalisulfid ausgefällt sind, sie sich in verdünnten Säuren nicht lösen. Man kennt ja ein ähnliches Beispiel im Aluminium- und Chromhydroxyd, die nach dem Calciniren ihre Löslichkeit in Säure verlieren. Während eine neutrale Nickellösung mit Schwefelwasserstoff keine unmittelbare Fällung giebt, vollzieht sich dieselbe jedoch bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe der Zeit und ist nach Ablauf eines Monates nahezu vollkommen. Selbst bei Anwesenheit von etwas freier Säure tritt dann diese Fällung ein. Baubigny nimmt zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens des Schwefelnickels an, dafs sich eine Sulfhydratverbindung der Schwefelverbindung bildet, deren Beständigkeit schwankt mit der Temperatur und den veränderten Bedingungen der Flüssigkeit. Verfasser meint jedoch einfach, dafs die Sulfide dieser, sowie auch anderer Metalle im Moment ihrer Bildung Eigenschaften zeigen, die sich von denen unterscheiden, welche die bereits gefällten Sulfide aufweisen. Bringt man Schwefelnickel mit gelbem Schwefelammon zusammen, so beobachtet man eine partielle Lösung des Schwefelmetalles, während farbloses Schwefelammon diese Erscheinung nicht hervorruft. Aehnliches beobachtet man auch, wenn man anstatt Schwefelammon Schwefelnatrium verwendet. Es verhält sich Schwefelnickel im Entstehungsmoment dem Schwefelnatrium gegenüber anders als das bereits gefällte Sulfid und Verfasser nimmt an, dafs dieser Unterschied in den Eigenschaften durch eine molekulare Veränderung sich erklären liefse. Nur wenn Schwefelalkalien sehr viel Schwefel enthalten, werden von diesen Spuren von Schwefelkobalt gelöst. Beim Schwefelkobalt scheint demnach diese molekulare Umwandlung noch rascher einzutreten als beim Schwefelnickel. *Tr.*

de Koninck. Ueber die Eigenschaften der Nickel- und Kobaltsalze [1]). — Verfasser reclamirt in seinem Namen sowie im Namen von Lecrenier und Ledent die Priorität bezüglich der Eigenschaften der Sulfide des Nickels und Kobalts und führt hierzu den Text aus seinem Traité de Chimie analyt. min. qual. et quant., t. I, 423, 430, 435 und 453 an. *Tr.*

Vigouroux. Ueber Siliciumverbindungen des Nickels und Kobalts [2]). — Nach denselben Methoden, wie Moissan die Siliciumverbindungen des Eisens, Chroms und Silbers (Compt. rend. **121**, 621) erhalten hat, gelang es Verfasser, auch die Siliciumverbindungen des Nickels und Kobalts darzustellen. Die

---

[1]) Compt. rend. **120**, 735—737. — [2]) Daselbst **121**, 686—688.

besten Resultate erhält man, wenn man in einem Kohlentiegel 10 Gewthle. Silicium mit 90 Thln. Metall im elektrischen Ofen erhitzt. Gleich zu Anfang vollzieht sich die Vereinigung, hierauf destillirt das überschüssige Metall ab und trennt sich von der Siliciumverbindung, die nahezu rein bleibt. Der Metallregulus ist weifsgrau und sehr hart. Man reinigt seine Oberfläche mit sehr verdünnter Salpetersäure, um die letzten Spuren von Metall zu entfernen. Die Verbindungen entsprechen den Formeln $SiNi_2$ und $SiCo_2$, haben ein metallisches Aeufsere, besitzen die Farbe von grauem Stahl und sind vollkommen krystallisirt. Die Dichte des *Siliciumnickels* beträgt bei 17° 7,2, diejenige des *Siliciumkobalts* bei derselben Temperatur 7,1. Fluor greift sie unter Entflammung bei gewöhnlicher Temperatur an, in Chlor verbrennen sie bei Rothgluth, Brom und Jod reagiren nur schwierig. Sauerstoff greift die gut gepulverten Körper bei Rothgluth an. Die gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren wirken erst bei Rothgluth auf diese Siliciumverbindungen ein, während mehr oder weniger concentrirte Flufssäure leicht einwirkt, die anderen Halogenwasserstoffsäuren jedoch langsam wirken. *Tr.*

Mangan.

S. L. Penfield und J. H. Pratt. Wirkung der gegenseitigen Ersetzung von Mangan und Eisen auf die optischen Eigenschaften des Lithiophilits und des Triphylits [1]). — Die reinen Stoffe $LiMnPO_4$ und $LiFePO_4$ sind nicht als Mineralien bekannt. Die vorliegende Untersuchung befafst sich mit ihren in den beiden Mineralien vorliegenden isomorphen Mischungen und bezweckte die Bestimmung der Aenderungen der optischen Eigenschaften, die durch den gegenseitigen Ersatz von Mangan durch Eisen hervorgerufen werden. Der optischen Untersuchung wurden unterworfen drei Proben von Brancheville mit einem FeO-Gehalt von 4,24 Proc., 9,42 Proc. und 13,63 Proc., eine Probe von Grafton mit 26,58 Proc. FeO und eine solche von Rabenstein mit 35,05 Proc. (Lithiophylit würde 45,3 P_2O_5, 45,1 MnO und 9,6 Li_2O und Triphylit 45,0 P_2O_5, 45,5 FeO und 9,5 Proc. Li_2O enthalten). Bestimmt wurden die Brechungsindices für grünes, gelbes und rothes Licht. Es zeigen dieselben eine Zunahme mit dem Eisengehalt. Mit der Zunahme des Eisengehaltes wechselt aber auch die Divergenz der optischen Axen. Bei der Probe von Grafton

[1]) Sill. Am. J. [3] 50, 387—390.

war die Ebene der optischen Axen für grünes Licht 001, für Roth 100, für Gelb einaxig. Bei den drei Proben von Brancheville ist die Ebene der optischen Axen 001, während bei der Probe von Rabenstein die Axenebene 100 ist. Bei letzterer Varietät ist die Doppelbrechung negativ, bei allen anderen Proben hingegen positiv. Zum Schlufs geben Verfasser eine Curve, in der der Procentgehalt an FeO als Ordinate und die Divergenz der optischen Axen als Abscisse eingetragen ist. Für gelbes Licht ergiebt sich hieraus, dafs bei einer Ueberschreitung an FeO über 35 Proc. der Winkel wahrscheinlich 180° sein würde, d. h. das Material würde wieder einaxig sein und müfste für reinen Triphylit die Axenebene 010 sein. *Tr.*

E. Maumené. Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf verschiedene organische Stoffe[1]. — Fügt man eine wässerige Zuckerlösung zu einer wässerigen Permanganatlösung, so wird das Permanganat zu Sesquioxyd reducirt. Man ist allgemein der Ansicht, dafs dieses gebildete Sesquioxyd in der Reactionsflüssigkeit unlöslich ist. Diese Flüssigkeit, welche bei gleichen Theilen Zucker und Permanganat (gelöst in dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Wasser) entsteht, enthält zwei Säuren, die sich durch neutrales und basisches Bleiacetat trennen lassen. Um zu zeigen, dafs Mn_2O_3 in Zuckerlösung nicht unter allen Bedingungen unlöslich ist, hat Verfasser Zuckerlösungen, die ein-, zwei-, drei-, vier- und fünfmal so viel Wasser als Zucker enthielten, mit einer gleichen Menge Permanganatlösung (20 g in 1000 ccm) zusammengebracht. In allen Fällen war in 15 bis 20 Minuten das Permanganat reducirt, aber bei Lösung 1 und 2 blieb das Sesquioxyd gelöst und die Flüssigkeit war braun gefärbt. Im Falle 3 bleibt ungefähr die Hälfte des Oxyds in Lösung, während bei 4 und 5 alles Oxyd zur Abscheidung kommt. Die schon beschriebene Hexensäure, $C_{12}H_{12}O_{14}$, läfst sich darstellen, indem man eine bekannte Menge Sesquioxyd, wie es in obiger Weise resultirt, in der Kälte mit dem gleichen Gewichte Zucker (gelöst in der acht- bis zehnfachen Menge Wasser) zusammenbringt und kocht. Concentrirtes Zuckerwasser löst nicht ein dem Zucker gleiches Gewicht Oxyd, aber beim Erhitzen tritt vollständige Reduction und Bildung der Säure $C_{12}H_{12}O_{14}$ ein. Mn_2O_3 mufs als langsam wirkendes Oxydans angesehen werden. *Tr.*

W. Stortenbeker. Ueber Mischkrystalle von Kobaltchlorid und Manganchlorid[2]. — Aus $CoCl_2 + 6H_2O$ und $MnCl_2 + 4H_2O$

---

[1]) Compt. rend. **120**, 783—785. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 250—260.

hat Verfasser rothe und violette Mischkrystalle dargestellt. Die rothen Mischkrystalle entstehen aus Lösungen, die auf 1 Mol. $CoCl_2$ bis 5 Mol. $MnCl_2$ enthalten und sind aus $CoCl_2 + 6H_2O$ und $MnCl_2 + 6H_2O$ zusammengesetzt. Sie sind zerfliefslich, namentlich wenn sie viel Mangan enthalten. Die violetten Mischkrystalle entstehen spontan aus Lösungen, die mehr als 2 Mn auf 1 Co enthalten und bestehen aus $CoCl_2 + 4H_2O$ und $MnCl_2 + 4H_2O$. Die rothen Mischkrystalle sind isomorph mit $CoCl_2 + 6H_2O$, die violetten mit $MnCl_2 + 4H_2O$. Kobaltchlorid bildet folgende Hydrate: $CoCl_2 + H_2O$ (blafsviolett), $CoCl_2 + 2H_2O$ (violettrosa), $CoCl_2 + 4H_2O$ (α) (wahrscheinlich violett), $CoCl_2 + 4H_2O$ (β) (wahrscheinlich violettroth), $CoCl_2 + 6H_2O$ (roth). Die beiden Hydrate mit $4H_2O$ sind nur in Mischkrystallen bekannt, aus diesen ist ihre wahrscheinliche Farbe abgeleitet. Eine Lösung von Kobaltchlorid und Manganchlorid z. B. im Verhältnifs 1 Co auf 5 Mn, die in concentrirtem Zustande violett gefärbt ist, kann sowohl rothes Hydrat mit $6H_2O$ wie violettes mit $4H_2O$ oder endlich violettrothes mit $4H_2O$ absetzen. *Tr.*

E. u. B. Klimenko. Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Kobaltchlorid und Manganchlorid[1]). — Nach Balar[2]) wird bei Einwirkung der unterchlorigen Säure auf $CoCl_2$ und $MnCl_2$ Chlor frei und es bildet sich Kobaltoxyd und Manganperoxyd. Diese Wirkung wurde von Verfassern quantitativ gemessen. Die unterchlorige Säure wurde durch Destillation der durch Einwirkung von Chlorwasser auf feuchtes Quecksilberoxyd gewonnenen wässerigen Lösung derselben bereitet und ihr Gehalt jodometrisch bestimmt. Es wurden Normallösungen der beiden Chlormetalle angewandt. Das beim Zugiefsen der unterchlorigen Säure zur Chloridlösung gebildete Chlor wurde durch einen Aspirator in eine Jodkaliumlösung geleitet und das Jod titrirt. Alsdann wurde der Niederschlag des Kobaltoxyds resp. des Manganperoxyds im Filtrirtiegel bei 100° getrocknet und gewogen. Die abfiltrirte Lösung enthielt noch Chloride und Chlorsäure, die aber nicht quantitiv bestimmt werden konnte. Bei der Reduction mit Kobaltchlorid werden ca. 12 Proc. des Kobalts als Oxyd ausgefällt; die Menge des ausgeschiedenen Chlors ist um ein Geringes gröfser, als die in der unterchlorigen Säure enthaltene. Bei der Reduction mit Manganchlorid hingegen ist die Chlormenge fast die doppelte der in der unterchlorigen Säure enthaltenen, und als MnO_2 fällt etwas mehr als die Hälfte des

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 189—196. — [2]) J. pr. Chem. 58, 158.

Metalls aus. Wurden die angewandten Mengen geändert, so stellte sich heraus, daſs im ersten Falle die Menge des gebildeten Kobaltoxyds beim Ueberschuſs des Kobaltchlorids gröſser ist, als beim Ueberschuſs der unterchlorigen Säure. Beim Ueberschuſs der letzteren ist ein Maximum der Ausfällung, wenn auf 2 Mol. $CoCl_2$ 3 Mol. $HClO$ kommen, was der Gleichung zur Bildung von Co_2O_3 entspricht. Im zweiten Falle ist umgekehrt die Menge des ausgefällten Manganperoxyds beim Ueberschuſs der unterchlorigen Säure gröſser, als beim Ueberschuſs des Manganchlorids. Das Maximum der Ausfällung liegt auch hier bei 1 Mol. $MnCl_2$ auf 2 Mol. $HClO$, entsprechend der Reactionsgleichung. *Tit.*

J. M. Lovén. Die elektrische Leitfähigkeit und Affinität der Uebermangansäure [1]). — Bezugnehmend auf eine Arbeit von Franke [2]) über die Leitfähigkeit der Uebermangansäure verweist Verfasser auf seine frühere Mittheilung über diesen Gegenstand [3]), indem er nicht allein die Prioritätsansprüche zu wahren sucht, sondern auch betont, daſs seine Zahlen der Wahrheit etwas näher kommen, als die Franke'schen. *Tr.*

A. Mourlot. Ueber wasserfreies krystallisirtes Schwefelmangan [4]). — In einem elektrischen Ofen wird amorphes Sulfid mit etwas Schwefel der Einwirkung eines Stromes von 40 Amp. und 30 Volt 20 Minuten lang ausgesetzt. Das so gewonnene Sulfid bildet Würfel oder Octaëder von dunkelgrüner Farbe. Die Dichte des krystallisirten Sulfids ist 3,92, diejenige des geschmolzenen 4,06, die Härte beträgt 3,5 bis 4, es ritzt den Quarz. Das krystallisirte oder geschmolzene Mangansulfid besitzt dieselben chemischen Eigenschaften wie das amorphe Sulfid. *Tr.*

Charles Lepierre. Untersuchungen über Mangan [5]). — Fügt man zu geschmolzenem Ammoniumbisulfat ungefähr das Fünffache seines Gewichtes von Mangansulfat, so bilden sich bei 250° dicke Krystalle. Decantirt man das überschüssige Ammonsalz und reinigt dann mit siedendem 70 proc. Alkohol, so erhält man das Salz $2SO_4Mn.SO_4(NH_4)_2$. Dieses Doppelsalz ist weiſs oder blaſsgelb, seine Dichte beträgt 2,56 bei 14°. Beim langsamen oder raschen Verdunsten des in Wasser gelösten Salzes entsteht das Salz $SO_4Mn.SO_4(NH_4)_2 + 6H_2O$. Erhitzt man das Salz $2SO_4Mn.SO_4(NH_4)_2$ für sich allein oder in der Flüssigkeit, in der es sich bildet, so geht es gegen 350° in $MnSO_4$ über.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 374—376. — [2]) Daselbst 16, 476. — [3]) JB. f. 1892, S. 751. — [4]) Compt. rend. 121, 202—203. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 13, 594—598; Compt. rend. 120, 924—926.

Erhitzt man eine Mischung von Ammoniumbisulfat und Mangansulfat, bis sich $2SO_4Mn.SO_4(NH_4)_2$ gebildet hat und gieſst man dann nach und nach eine Mischung von gleichen Volumen Salpetersäure und Schwefelsäure darauf, so wird die Flüssigkeit violett und bald bilden sich braunviolette hexagonale Krystalle von der Formel $(SO_4)_3Mn_2.SO_4(NH_4)_2$, die beim Erhitzen sich leicht zersetzen. Erhitzt man wasserfreies Mangansulfat mit 10 Thln. geschmolzenem Nitrat, so bildet sich nach einigen Stunden ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $5MnO_2.MnO$ oder Mn_6O_{11}, das krystallinische Büschel bildet. Erhitzt man Mangansulfat mit amorphem Carbonat, so erhält man das Oxyd Mn_2O_3. Dieses Oxyd ist wasserfrei, heller als das vorgenannte und verworren krystallinisch. Mangannitrat schlieſslich giebt unter denselben Bedingungen ein Oxyd, das annähernd der Formel Mn_4O_7 entspricht. *Tr.*

Vigouroux. Ueber die Siliciumverbindung des Mangans [1]. — Nach drei verschiedenen Methoden hat Verfasser diese Verbindung krystallisirt erhalten. Er erhitzte in einem Kohlentiegel ein Gemisch von Silicium und Mangan im elektrischen Ofen, behandelte den Regulus mit heiſsem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, schlieſslich mit verdünnter Fluſssäure und erhielt nach dem Trocknen Krystalle, in denen Silicium und Mangan der Formel $SiMn_2$ entsprachen, die aber unter dem Mikroskope nicht homogen erscheinen, sondern Manganoxyd und Siliciumcarbid enthalten. Gleichfalls nicht rein wird das Product, wenn man im elektrischen Ofen Mischungen von Siliciumoxyd, Manganoxyd und Kohle erhitzt. Wird schlieſslich in einem Porcellanschiffchen, das sich in einem Porcellanrohr befindet, ein Gemisch von Silicium und Manganoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre bis zum Weichwerden des Porcellans erhitzt, so erhält man in einer glasartigen Schlacke einen metallischen Regulus, der nach dem Zerkleinern und Behandeln mit kochendem Wasser zu einem Körper von der Formel $SiMn_2$ führte. Diese so gewonnene Siliciumverbindung des Mangans ist ein Körper von metallischem Glanz, ist sehr hart, sehr spröde, vollkommen krystallinisch, stahlgrau gefärbt, zuweilen einen hellgelben Reflex zeigend. Die Dichte beträgt 6,6 bei 15°. Fluor greift sie bei gewöhnlicher Temperatur an, Chlor reagirt 500°, Brom und Jod reagiren schwieriger. Reiner Sauerstoff wirkt bei Rothgluth ein, Fluorwasserstoff, Chlor- und Jodwasserstoff greifen die Verbindung in der Wärme an. Wasser

[1] Compt. rend. **121**, 771—773.

zersetzt sie erst bei Rothgluth, rasch wirken hingegen verdünnte Säuren. Kalilauge ist ohne Einfluſs, gut pulverisirtes Aetzkali reagirt hingegen heftig in der Wärme. *Tr.*

Chrom.

Deutsche Solvay-Werke. Verfahren zum Aufschlieſsen sauerstoffhaltiger Chrom-, Mangan- und Zinnerze [1]. — Die aufzuschlieſsenden Chrom-, Mangan- und Zinnerze werden, statt wie bisher mit Kalk, mit Eisenoxyd und Alkalicarbonat geröstet. Die unverwerthbaren Rückstände sollen hierdurch auf das geringste Maſs zurückgeführt werden, indem die Aufschlieſsung vollständig erfolgt und Verluste durch Bildung unlöslichen Calciumchromats ausgeschlossen sind. *Op.*

Friedrich Krupp. Elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von reinem Chrom und Mangan oder deren Legirungen [2]. — Die unreinen kohlenstoffhaltigen Metalle, Chrom, Mangan oder deren Legirungen tauchen als Anoden in eine leicht flüssige Schmelze von Haloidverbindungen. Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf den Elektrolyt werden die unreinen Metalle an der Anode als Halogenverbindung aufgelöst und an der Kathode in reinem Zustande wieder ausgeschieden. *Op.*

J. Férée. Ueber das Chromamalgam und einige Eigenschaften des metallischen Chroms [3]. — Elektrolysirt man ohne besondere Vorsichtsmaſsregeln eine Chromchloridlösung mit Quecksilberkathode, so entsteht keine Spur von Chromamalgam, sondern, wie schon Bunsen gefunden hat, nur ein braunes Pulver, dessen Zusammensetzung zwischen Cr_4O_5 und Cr_5O_6 schwankt. Dagegen erhält man reichliche Mengen des Amalgams, wenn man als Elektrolyt eine Lösung von 160 g krystallisirtes Chromchlorid, 100 g concentrirte Salzsäure in 740 g Wasser verwendet und mit genügend hoher Stromdichte arbeitet. Mit einem Strom von 22 Amp. und einer Quecksilberoberfläche von 8,05 qcm wurden in kurzer Zeit 1,5 kg festes Chromamalgam erhalten. Bei geringeren Stromdichten wird kein Amalgam gebildet. Man gieſst dann die Flüssigkeit ab, wäscht schnell mit kaltem Wasser, trocknet mit Filtrirpapier und preſst das Amalgam im Lederbeutel ab. Man erhält so ein Amalgam, welches die Zusammensetzung Hg_3Cr besitzt. Setzt man diese Substanz zwischen Filtrirpapier einem

[1] D. R.-P. Nr. 82 980. — [2] D. R.-P. Nr. 81 225. — [3] Compt. rend. **121**, 822—824.

Drucke von 200 kg pro Quadratcentimeter aus, so wird Quecksilber ausgeprefst und man erhält das Amalgam CrHg. Die quecksilberreiche Verbindung ist weich, glänzend und ziemlich luftbeständig, beim Erhitzen verliert sie, ohne zu schmelzen, Quecksilber und oxydirt sich schnell. Das ärmere Amalgam ist härter, aber leichter zersetzlich. Im Vacuum unter 300° erhitzt bleibt schwammiges Chrom zurück, und zwar ein in der Kälte pyrophorisches Metall, das sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff absorbirt. Ebenso wird unter Feuererscheinung Stickstoffdioxyd aufgenommen, wobei sich ein Nitrid und Chromoxyd bilden. Aehnlich heftige Reactionen finden mit Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd statt. Erhitzt man das pyrophorische Metall auf höhere Temperaturen, so wird es weniger activ. ***Mr.***

A. Recoura. Ueber die molekularen Umlagerungen des Chromhydrates [1]. — Normales Chromihydrat erhält man durch Fällen von normalen Chromisalzen mittelst Alkali. Es ist dadurch ausgezeichnet, dafs es 6 Mol. Salzsäure unter Entwickelung von 41,4 cal. = 6.6,9 cal. fixirt und dabei in normales Chromichlorid übergeht. Es kommt ihm demnach die Formel $Cr_2(OH)_6$ + aq. zu. Das aus der durch Erhitzen grün gewordenen Lösung gefällte Hydrat fixirt nur 4 Mol. Salzsäure und entspricht daher der Formel $Cr_2O.(OH)_4$ + aq. Beim Auflösen in Säuren erhält man grüne Lösungen, in denen Salze vom Typus $Cr_2OR'_4$ vorhanden sind. Die Sättigungscapacität des Chromhydrats sinkt um so mehr, je länger es mit Alkalilauge in Berührung gewesen ist, und kann sogar gleich Null werden. Man kann sich davon auf folgendem Wege überzeugen. Chromchlorid wird durch die äquivalente Menge Soda als normales Hydrat gefällt und nun zur Lösung des Niederschlages auf 1 Mol. $Cr_2(OH)_6$ 18 Mol. NaOH zugefügt und damit während einer Zeit T stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit neutralisirt man das Alkali genau und bestimmt nun die Wärmetönung q, die bei Zusatz von 6 Mol. HCl auftritt. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

T =	0 Min.	10 Min.	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	24 St.	7 Tage	30 Tage	60 Tage
q =	41,4	15,8	11,6	7,8	5,7	4,8	3,5	2,4	1,5	1,0 Cal.

Dafs diese verminderte Wärmetönung wirklich auf eine verminderte Sättigungscapacität zurückzuführen, geht aus der Thatsache hervor, dafs bei successivem Zusatz von Salzsäure nur die ersten Moleküle eine Wärmetönung hervorbringen, während bei weiterem Zusatz

[1] Compt. rend. **120**, 1335—1338.

keine solche mehr auftritt. Nach 10 Minuten bewirkt nur noch der Zusatz von 3 Mol., nach 75 Minuten Zusatz von 2 Mol. eine Wärmetönung und nach 180 Minuten wird das Hydroxyd augenblicklich von 1 Mol. Salzsäure unter Entwickelung von 5,8 Cal. gelöst, während die weiteren 5 Mol. ohne jede Wirkung sind. Bei noch gröſseren Werthen von *T* löst sich selbst bei überschüssiger Säure das Hydrat nicht mehr vollkommen, die Lösung wird trüber und trüber, so daſs nach 60 Tagen sich nichts mehr löst. Eine Rückbildung der basischen Eigenschaften konnte nicht beobachtet werden. Aehnlich wie Alkali wirkt übrigens auch kochendes Wasser. *Mr.*

E. Dufau. Ueber das neutrale krystallisirte Calciumchromit [1]). — Ein neutrales Calciumchromit wurde 1877 von Gerber [2]) als ein dunkel olivengrünes Pulver krystallinisch erhalten, als er bei Rothgluth ein Gemisch von trockenem Calciumchlorid mit Kaliumbichromat erhitzte. Die Substanz entsprach der Formel $CaO . Cr_2O_3$. Moissan hat dann später [3]) durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf Calciumoxyd und Chromoxyd auſser der Verbindung $Cr_2O_3 4 CaO$ dunkelgrüne Nadeln beobachtet, die Verfasser nun näher untersucht hat. Man erhält diese Nadeln, wenn man ein Gemisch von 115 g Cr_2O_3 und 45 g CaO im elektrischen Ofen durch einen Strom von 50 Volt und 700 Amp. erhitzt. Man bemerkt in der grünen krystallisirten Masse zwei Sorten von Krystallen, neben gelblichen Blättern, die schon Moissan untersuchte, dunkelgrüne Nadeln, die sich am Ofendeckel befanden. Sie werden isolirt, indem man Salzsäure hinzufügt, dabei entsteht eine starke Wärmeentwickelung und es tritt Chlorgeruch auf. Die zurückbleibenden prismatischen Nadeln mit Metallglanz geben ein hellgrünes Pulver, und sind durchsichtig. Die Härte beträgt 6, die Dichte 4,8 bei 18°. Die Analyse ergab $Cr_2O_3 CaO$. Fluor wirkt in der Kälte nicht ein, bei Temperaturerhöhung tritt lebhafte Reaction unter Feuererscheinung ein, wobei dichte, gelbe Dämpfe ausgestoſsen werden. Chlor wirkt bei Rothgluth unter Bildung von Chlorcalcium und Sauerstoffentwickelung ein, das Chromoxyd wird nicht angegriffen. Wasserdampf und Schwefel sind ohne Einwirkung. Verdünnte Fluorwasserstoffsäure und Salzsäure, sowie concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure reagiren nicht. Trockener Fluorwasserstoff bildet bei Rothgluth Fluorcalcium und Chromoxyd. Chlorwasserstoff wirkt bei Dunkelrothgluth unter

[1]) Compt. rend. 121, 689—691. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 27, 435; JB. f. 1877, S. 259. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 4, 136.

Feuererscheinung ein. Kaliumchlorat und -nitrat geben in der Schmelze Chromat, Alkalicarbonate wirken analog. *Mr.*

Henryk Arctowski. Ueber die Flüchtigkeit des Chromsäureanhydrids [1]. — Man kann Chromsäureanhydrid ohne Zersetzung schmelzen; bei geringer Temperaturerhöhung tritt dann jedoch stürmische Zersetzung ein. Dabei entwickeln sich rothe Dämpfe, die nach der Condensation ganz die Eigenschaften des Chromsäureanhydrids zeigen. Ein genauerer Versuch zeigte in der That, dafs Chromtrioxyd flüchtig ist. Zu dem Zwecke wird in eine Flasche mit dreifach durchbohrtem Stopfen etwas krystallisirte Chromsäure gegeben; durch zwei Oeffnungen des Stopfens geht ein U-förmig gebogenes Rohr, in dem Kühlwasser circulirt, und durch die dritte Oeffnung ein Rohr, das den Kolben mit der Luftpumpe verbindet; der Kolben steht in einem Oelbad. Der Druck betrug 16 mm. Nach viertägigem Erwärmen auf 125° hatten sich auf dem Kühlrohr 2 mm lange, rothe Krystalle des Anhydrids abgesetzt. Chromsäureanhydrid ist demnach schon weit unter seinem Schmelzpunkt flüchtig. *Mr.*

J. Gadamer. Ueber das Verhalten des Kaliumchromat gegen Aluminiumsulfat [2]. — Obwohl die chromsauren Salze isomorph mit den schwefelsauren sind, sind, wie E. Fleischer nachgewiesen, Verbindungen vom Typus der Alaune nicht existenzfähig. Verfasser hat nun versucht, ob Kaliumchromat das schwefelsaure Kali wenigstens im Kalialaun vertreten kann. Beim Vermischen von Lösungen der berechneten Mengen Aluminiumsulfat mit Kalichromat scheidet sich ein gallertartiger Niederschlag aus, der beim Kochen krystallinisch wird, sich aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder auflöst. Beim Eindunsten scheidet sich erst Kalialaun, dann Kaliumdichromat und schliefslich neben freier Chromsäure ein basisches Sulfat, $Al_2(SO_4)_3Al_2(OH)_6 + 9H_2O$, aus. Der Procefs dürfte nach der Gleichung verlaufen: $5[Al_2(SO_4)_3 18H_2O] + 5K_2CrO_4 = [Al_2(SO_4)_3Al_2(OH)_6 + 9H_2O] + 3[Al_2K_2(SO_4)_4 24H_2O] + 2K_2Cr_2O_7 + CrO_3 + 6H_2O$. Wenigstens spricht für diesen Verlauf der Befund, dafs sich ebenso viel Kalialaun ausscheidet, als obiger Gleichung entspricht. *Mr.*

Chase Palmer. Chromate der seltenen Erden: Thoriumchromate [3]. — Ueber Thoriumchromate liegen nur ungenügende Beobachtungen von J. J. Chydenius [4] vor, welche durch die Versuche des Verfassers ergänzt werden sollen. Reines, frisch

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 9, 29—30. — [2] Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 49, 679—680. — [3] Amer. Chem. J. 17, 374—379. — [4] Pogg. Ann. 119, 43.

gefälltes Thoriumhydroxyd löst sich in Chromsäurelösung Anfangs sehr schnell auf, bei weiterem Zusatz wird es aber nur langsam in der Kälte, schneller bei 90° angegriffen. Es erscheint bald ein erst orangefarbiger, flockiger Niederschlag, der sich bald als ein feines, mikrokrystallines Pulver absetzt. Der Niederschlag erwies sich als ein Monohydrat des *Thoriumchromats*, $Th(CrO_4)_2H_2O$. Trägt man frisch gefälltes Thoriumhydroxyd nur so lange ein, bis eben ein flockiger Niederschlag entsteht, der abfiltrirt wird, und concentrirt über Schwefelsäure im Vaccum, so erhält man orangefarbene Schuppen eines zweiten Chromats, $Th(CrO_4)_2 3H_2O$. Von diesen 3 Mol. H_2O entweichen bei 120° nur zwei, das dritte entweicht, wie auch bei der ersten Verbindung, erst bei 180°, wird daher als Constitutionswasser betrachtet. Giefst man siedende Lösungen von Thoriumnitrat (1 Mol.) und Kaliumbichromat (2 Mol.) zusammen, so erhält man das erste hydratisirte Chromat, $Th(CrO_4)_2H_2O$, in einer Ausbeute von 78 Proc. In der Kälte wurden nach 24stündigem Stehen 65 Proc. des ersten Chromats ausgeschieden, weitere 14 Proc. entstanden nach dem Aufkochen. Die Mutterlauge enthielt nach dem Abdampfen ein sehr lösliches Product, welches nicht isolirt werden konnte. Fügt man zu der Lösung von Thoriumnitrat (1 Mol.) 3 Mol. Kaliumchromat, so löst sich ein anfänglicher Niederschlag wieder auf, bis nach einiger Zeit ein dichter, goldgelber Niederschlag fällt, während die Flüssigkeit roth unter Bildung von Kaliumbichromat wird. Der Niederschlag erwies sich als *basisches Thoriumchromat*, $Th(OH)_2CrO_4$. Läfst man den Niederschlag längere Zeit mit der nun bichromathaltigen Mutterlauge in Berührung, so geht er in das hydratisirte, orange Chromat über. Demnach verläuft die Einwirkung von Thoriumnitrat auf Kaliumchromat in zwei Phasen:

I. $Th(NO_3)_4 + 3K_2CrO_4 + H_2O = Th(OH)_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7 + 4KNO_3$,
II. $Th(OH)_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7 = Th(CrO_4)_2H_2O + K_2CrO_4$.

Das hydratisirte Product ist rein orange, selbst bei andauerndem Erhitzen auf 130°. Das anhydrische Product ockergelb. Bei 22° löst sich 1 Thl. in 284 Thln. Wasser. Das Chromat ist leicht löslich in Salzsäure und Ammoniak. Bei Rothgluth wird es in Thoriumdioxyd und Chromoxyd zersetzt. Da das Wasser sehr fest gebunden ist, wird dem hydratischen Chromat die Formel $Th\langle^{Cr_2O_7}_{(OH)_2}$ zugeschrieben. *Mr.*

Gerhard Krüss und Oskar Unger. Die Schwermetallsalze der Bichromsäure [1]. — Von den Schwermetallsalzen der Bichrom-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 8, 452.

säure sind in krystallisirtem Zustande nur das Bleisalz von Preis und Raymann und das Kupfersalz von Dröge erhalten. Alle Bemühungen, andere definirte Salze zu erhalten, scheiterten, da nur syrupöse Massen resultirten. Dagegen konnte eine Reihe gut krystallisirter Doppeldichromate erhalten werden. *Ammoniumkobaltdichromat*, $CoCr_2O_7(NH_4)_2Cr_2O_7\,2\,H_2O$, wurde erhalten durch Vermischen siedend heifser, concentrirter Lösungen von Ammoniumdichromat und Kobaltnitrat. Beim Verdunsten im Vacuum resultirten jodähnliche, schwarze Blättchen, die mit Wasser abgespült werden konnten und obige Zusammensetzung aufwiesen. Analog zusammengesetzt, aber anscheinend nicht isomorph, ist das *Kaliumcadmiumbichromat*, $Cd.Cr_2O_7K_2Cr_2O_7\,2\,H_2O$, das durch Auflösen des durch Fällen von Cadmiumnitrat mit Kaliumdichromat erhaltenen basischen Chromats in Chromsäure erhalten wurde. Es resultirten vierseitige, hellbraunrothe Prismen, die wenig hygroskopisch sind und ihr Krystallwasser unter Dunkelfärbung bei 105° verlieren. Durch Vermischen gleicher Moleküle Ammoniumbichromat und Kupferdichromat in Lösung erhält man *Ammoniumkupferdichromat*, $2\,CuCr_2O_7.3(NH_4)_2Cr_2O_7\,6\,H_2O$, in Form von dunkelhonigbraunen Nadeln. Da bei der Wasserbestimmung bei 100° weitgehende Zersetzung eintritt, wurde die Wasserbestimmung im Verbrennungsrohr ausgeführt. Die Verbrennung ist sehr heftig und erfolgt unter Feuererscheinung. — Doppelsalze von Quecksilberchlorid mit Bichromaten sind seit längerer Zeit bekannt, dagegen liegen über die Verbindungen mit Quecksilbercyanid nur unvollkommene Angaben vor. Das von Wyrouboff erhaltene Salz, $HgCy_2K_2Cr_2O_7\,2\,H_2O$, konnten Verfasser nicht erhalten, dagegen bestätigten sich die Angaben von Darby, der das Salz $3\,Hg(CN)_2\,2\,K_2CrO_4$ gefunden hatte. Aus diesem Salze entsteht nach Darby durch Silbernitrat das *Silberdichromatquecksilbercyanid*, $Ag_2Cr_2O_7HgCy_2$; einfacher noch kann man dieses Salz erhalten, wenn molekulare Mengen von Quecksilbercyanid und Silbernitrat mit Kaliumbichromat in der Hitze versetzt werden. Beim Erkalten scheiden sich haardünne, schilfblattähnliche Prismen von prachtvoll goldrother Farbe und irisirendem Glanz ab, die beim Erhitzen heftig explodiren. Das analoge Thalliumsalz konnte nicht erhalten werden. Die Darstellung der weiter unten beschriebenen Salze begegnete insofern Schwierigkeiten, als das Quecksilbercyanid in der Hitze durch die Bichromsäure zersetzt und die Blausäure verseift wurde. Die Lösungen wurden daher bei 45° verdampft. Die erhaltenen Salze sind in reinem Zustande ziemlich beständig, bilden eine isomorphe

Reihe, indem sie sämmtlich in sehr flächenarmen Krystallen des rhombischen Systems krystallisiren. Am leichtesten ist von diesen Salzen das *Kobaltbichromatquecksilbercyanid*, $CoCr_2O_7 2HgCy_2 7H_2O$, zu erhalten durch Verdunsten einer Lösung von 1 Mol. Ammoniumbichromat, 1 Mol. Kobaltnitrat und 2 Mol. Quecksilbercyanid bei 45°. Man krystallisirt aus heifsem Wasser um und erhält so bräunlichrothe, durchsichtige, diamantglänzende Täfelchen, die leicht zerbrechlich sind und deren Pulver goldgelb ist. Die Krystalle verlieren an der Luft ihr Krystallwasser. Bei 300° tritt Explosion des Salzes ein. Das wasserfreie Salz behält die Form des ursprünglichen bei, wird aber braunroth. Das analoge *Nickelsalz*, $NiCr_2O_7 2HgCy_2 7H_2O$, konnte nicht ganz rein erhalten werden. Krystallisirt konnte dagegen das *Cadmiumbichromatquecksilbercyanid*, $CdCr_2O_7 2HgCy_2 7H_2O$, aus Cadmiumbichromat und Quecksilbercyanid in morgenrothen Tafeln erhalten werden. Im Verhalten sehr ähnlich dem Kobaltsalz. Ganz analog zusammengesetzt und auf demselben Wege wie das Cadmiumsalz wurde das *Zinkdichromatquecksilbercyanid*, $ZnCr_2O_7 2HgCy_2 7H_2O$, dargestellt, allerdings in schlechter Ausbeute. Beim Kupfer wurde ein Salz anderer Zusammensetzung, $CuCr_2O_7 2H_2Cy_2 5H_2O$, in grünstichig dunkelbraunen, undeutlichen Krystallen erhalten. Das Salz erwies sich als viel leichter zersetzlich als die vorhergehenden. Mit dreiwerthigen Metallen sowie mit Blei entstehen keine Doppelverbindungen. Während Quecksilbercyanid von Bichromsäure leicht zersetzt wird, sind die Doppelverbindungen viel beständiger. Aus der Gefrierpunktserniedrigung geht übrigens hervor, dafs ein echtes Doppelsalz, das in Lösung in seine Componenten gespalten ist, vorliegt. Zum Schlufs machen Verfasser auf die merkwürdige Analogie im Krystallwassergehalt dieser Doppelsalze mit den entsprechenden Sulfaten aufmerksam. *Mr.*

Jul. Schulze. Ueber einige Salze der Chrom- und Bichromsäure mit Schwermetallen[1]. — Die Arbeit von Krüfs und O. Unger wird für den Verfasser die Veranlassung, über eine vor 22 Jahren als Assistent von Mitcherlich unternommene Untersuchung zu berichten, deren Resultate der Verfasser als unvollständig bislang nicht gegeben hat. In der Kälte wird von Chromsäure 1 Mol. Kupfercarbonat auf 2 Mol. CrO_3 aufgelöst und die grünlichbraune Lösung giebt, im Vacuum abgedunstet, reichliche, glänzende, schwarze Krystalle des *Kupferbichromats.* Erhitzt man Bichromatlösung mit Kupferhydroxyd im Einschlufs-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 10, 148—154.

rohr 12 Stunden auf 220°, so enthält die Röhre einen krystallinen, braunen Absatz, der nahezu der Formel des *Kupferchromats* entsprach. Das analog dem Kupferbichromat dargestellte *Cadmiumbichromat* ist dunkelorangebraun, krystallisirt, ist etwas hygroskopisch und leicht und unzersetzt in Wasser löslich. Das *Cadmiumchromat* wurde der Kupferverbindung analog im Einschlufsrohr bei 200° dargestellt und bildet ein schönes, orangefarbenes Pulver, das unlöslich in Wasser ist. Aus der Mutterlauge schieden sich Krystalle ab, die die Formel $CdCrO_4\,2\,H_2O$ besafsen. *Zinkbichromat* bildet dunkelrothbraune Krystallkrusten und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser leichter als die vorgenannten. Das *Zinkchromat* ist dem Cadmiumsalz sehr ähnlich und bildet ein lockeres Pulver. Auch Mangancarbonat, Kobalt und Nickeloxyd und Aluminiumhydrat lösen sich im Bichromatverhältnifs auf. Genauer untersucht sind jedoch die entstehenden Verbindungen nicht. *Mr.*

William M. Grosvenor. Einige neue Lösungsmittel für Ueberchromsäure [1]. — Lösungsmittel für Ueberchromsäure sind aufser Aether und Amylalkohol: Essigester, Valerianester, Valerianamylester, Amylchlorid, Ameisensäureamylester und Essigsäureamylester. Unlöslich erwies sich Perchromsäure in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin, Terpentinöl, Ricinusöl (Castor oil), Wintergrünöl, Bergamotöl, Kerosin, Paraffine, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Toluol, Nitrobenzol und Anilin. Die Beständigkeit der Ueberchromsäure in den verschiedenen Lösungsmitteln hängt sehr von der Natur derselben ab. Unter gleichen Bedingungen ergab sich bei starker Belichtung Folgendes:

Lösungsmittel	Dauer der blauen Farbe		Farbe der zersetzten Lösung
	Stunden	Minuten	
Amylalkohol	1	10	braun
Amylchlorid	1	55	farblos
Buttersäureamylester	1	55	braun
Valeriansäureamylester	2	10	grün
Valeriansäureester	2	35	farblos
Ameisensäureamylester	16	55	weifs
Essigsäureamylester	17	55	farblos
Aethyläther	18	25	farblos
Essigester	23	—	farblos

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 41—43.

Läfst man das Lösungsmittel mit der wässerigen Chromsäurelösung, wie es bei den vorstehenden Versuchen geschah, in Berührung, so wird die Zersetzung wesentlich beschleunigt. *Mr.*

A. Werner und A. Klein. Ueber sogenannte amidochromsaure Salze [1]). — Von Heintze ist behauptet worden, dafs bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf chlorchromsaures Kali amidochromsaures Kalium entstehen soll. Später hat dann Simon Löwenthal [2]) eine Arbeit veröffentlicht, die die Ergebnisse von Heintze bestätigt und wo auch andere amidochromsaure Salze beschrieben werden. Wyrouboff [3]) hat dann nachgewiesen, dafs diese Salze nicht existiren, und befindet sich dabei in Uebereinstimmung mit den Versuchen der Verfasser. Es zeigt sich, dafs auch unter Variation der Versuchsbedingungen stets Kaliumbichromat gebildet wird. *Mr.*

A. Piccini. Ueber die Lösungen des grünen Chromchlorids, $CrCl_3 6 H_2O$ [4]). — Das grüne Chromchlorid gehört zu den Salzen, in denen ein Theil des Säurerestes maskirt, d. h. nicht durch das übliche Säurereagens gefällt wird. Beim Chromchlorid werden durch Silbernitrat zunächst nur zwei Drittel des Gesammtchlors gefällt, der Rest scheidet sich bei Gegenwart von weiterem Silbernitrat langsam ab, wobei die grüne Lösung in Violett übergeht. Auch aus der gröfseren Gefrierpunktserniedrigung und gröfseren Leitfähigkeit geht hervor, dafs das violette Salz weitgehender in Ionen gespalten ist als das grüne. Ganz analoge Verhältnisse sind übrigens beim grünen und violetten Chromisulfat vorhanden. In Bezug auf die Fällbarkeit des Chlors verhielten sich salpetersaures, schwefelsaures, milchsaures und essigsaures Silber gleich, dagegen machte der Verfasser beim Fluorsilber die merkwürdige Beobachtung, dafs dieses sofort das sämmtliche Chlor fällt. Die überstehende Flüssigkeit bleibt dann dauernd grün. Bei dieser Gelegenheit wurde auch constatirt, dafs das Fluorid auch aus Purpureokobaltchlorid innerhalb einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur sämmtliches Chlor fällt. In äthylalkoholischer Lösung ist grünes Chromchlorid nach der Siedepunktserhöhung nicht dissociirt und von einfacher Molekulargröfse und man kann aus dieser Lösung durch Silbernitrat sofort alles Chlor fällen; das Filtrat bleibt auch in diesem Falle dauernd grün. Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Aceton, doch zeigt hier das Filtrat vom Silberniederschlag

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 291—294. — [2]) JB. f. 1894, S. 646. — [3]) JB. f. 1894, S. 647. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 115—120; Gazz. chim. ital. 24, II, 545—551.

schwach violetten Schimmer. In methylalkoholischer Lösung ist das grüne Chlorid beim Siedepunkte stark dissociirt und aus dieser Lösung werden etwa sieben Achtel des Chlors sofort gefällt, während das Filtrat einen Stich ins Violette zeigt. Zwischen Methylalkohol und Wasser besteht noch der Unterschied, dafs die wässerige Lösung allmählich violett wird, während die methylalkoholische Lösung unverändert grün bleibt. *Mr.*

A. Mourlot. Darstellung und Eigenschaften des krystallisirten Chromsulfürs [1]). — Das schon von H. Moissan [2]) amorph aus Schwefelwasserstoff und Chromchlorür erhaltene *Chromsulfür* wird nach dem Verfasser krystallisirt erhalten, wenn man in einem Reverberofen bei möglichst hoher Temperatur über Chrom einen trockenen Schwefelwasserstoffstrom leitet. 100 g Chrom werden so in sechs bis acht Stunden sulfurirt. Die metallische, krystalline Masse kann leicht zu einem schwarzen Pulver zerrieben werden. Schmilzt man das Sulfür im elektrischen Ofen, so erhält man einen Regulus von krystallinem Bruch und in Hohlräumen prismatische Nadeln. Die Dichte beträgt 4,08 und die Substanz ritzt ziemlich leicht Glas. Fluor wirkt bei beginnender Rothgluth unter Erglühen ein. Chlor bewirkt bei 340° die Bildung von Chromchlorid und Chlorschwefel. Brom wirkt bei noch höherer Temperatur unter Bildung von Bromür ein, während Jod ohne Einflufs ist. Sauerstoff bildet bei Rothgluth Chromoxyd, Chromisulfat und schweflige Säure. In der Kälte erhält man mit Fluorwasserstoff Chromfluorür, beim Erwärmen tritt lebhaftes Erglühen ein. Analog, aber bei höherer Temperatur, wirkt Chlorwasserstoff. Schwefelsäure bildet Schwefel, Schwefeldioxyd und Chromisulfat. Ebenso zerstören Salpetersäure und Königswasser das Sulfür. Mit Wasserdampf wird bei hoher Temperatur Chromoxyd und Schwefelwasserstoff erhalten. Oxydantien zersetzen das Sulfür sehr leicht, zuweilen unter Feuererscheinung. Mit Pottasche im Silbertiegel wird Chromat und Sulfat erhalten. Aehnlich wirkt Natriumcarbonat. Gegen Reductionsmittel ist das Sulfür sehr beständig. Wasserstoff wirkt selbst bei 1200° nicht ein, dagegen Kohle im elektrischen Ofen. *Mr.*

A. Recoura. Untersuchungen über das Chromsulfat, seine Umwandlungen und die daraus hervorgehenden complexen Säuren [3]). — Ebenso wie die übrigen Chromsalze erleidet auch das Chromisulfat insofern eine charakteristische Aenderung, als

---

[1]) Compt. rend. **121**, 943—945. — [2]) JB. f. 1894, S. 640. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 4, 494.

seine violetten Lösungen beim Erhitzen grün werden und als die grüne Farbe langsam beim Abkühlen wieder in Violett umschlägt. Bemerkenswerth ist auch, dafs das aus grüner Lösung niedergeschlagene Oxyd die grünen Lösungen regenerirt, während das aus violetten Lösungen niedergeschlagene Oxyd auch violette Lösungen giebt. Nach Etard sollen die grünen Salze aus den violetten Salzen durch Wasserabspaltung entstehen; diese Ansicht beruht jedoch auf einem Irrthum, denn die grünen, festen Salze haben mit den Lösungen aufser der Farbe nichts gemein. van Cleef hat dann weiterhin durch Dialyse nachgewiesen, dafs die grünen Lösungen ein basisches Salz enthalten. Es läge dann ein analoger Fall wie bei den Ferrisalzen vor, die auch durch Erwärmen in freie Säure und basisches Salz zerfallen. Die Ansicht von van Cleef fand Verfasser bestätigt, er konnte aber aufserdem noch nachweisen, dafs das aus grünen Lösungen gefällte Chromoxyd eine andere Sättigungscapacität besitzt als das aus violetten Lösungen erhaltene. Zum Nachweis der freien Schwefelsäure mifst Verfasser die Wärmemenge, die beim Versetzen der grünen, schnell gekühlten Chromilösung mit bestimmten Mengen Sodalösung entbunden wird; durch einige Vorversuche gelingt es dann, genau die Menge Soda zu treffen, die zur Neutralisation der freien Säure nothwendig ist. Dieser Punkt wird offenbar erreicht sein, wenn ein der Soda äquivalenter Zusatz von Schwefelsäure keine thermische Wirkung hervorruft. Auf diesem Wege läfst sich nachweisen, dafs die grünen Lösungen auf 1 Mol. Chromisulfat $^1/_2$ Mol. freie Schwefelsäure enthalten. Die grüne Lösung des Sulfats enthält also das basische Sulfat $2\,Cr_2O_3\,5\,SO_3$ und dieses entsteht nach der Gleichung $2\,(Cr_2O_3\,.\,3\,SO_3)$ violett $+ H_2O = 2\,Cr_2O_3\,5\,SO_3$ grün $+ H_2SO_4$. Diesem basischen Sulfat müfste demnach ein Hydrat, $Cr_4O\,.\,(OH)_{10}$, zu Grunde liegen, dessen Sättigungscapacität kleiner sein mufs als die des normalen Hydrats, $Cr_2(OH)_6$. Aus der Wärmetönung bei der Neutralisation des aus grünen Lösungen gefällten Hydrats geht jedoch hervor, dafs dem Hydrat die Formel $Cr_2O(OH)_4$ zukommt. Offenbar zerfällt das erste Hydrat bei der Abscheidung gemäfs der Gleichung: $Cr_4O\,.\,(OH)_{10} = 2\,Cr_2O\,.\,(OH)_4 + H_2O$. Aufser dem Sulfat, $Cr_2O\,.\,(SO_4)_2$, das also aus dem Hydrat entsteht, leitet sich von diesem noch das Oxychlorid, Cr_2OCl_4, ab, das durch Oxydation von Chromchlorürlösungen entsteht. Aus den grünen Lösungen fällt Chlorbaryum *in der Kälte* nur ein Drittel der vorhandenen Schwefelsäure; man kann demnach die Substanz in der Lösung als $[Cr_4O(SO_4)_4]SO_4 + H_2SO_4$ ansehen, und das basische Salz

als Sulfat des *Sulfochromylhydrats*, $[Cr_4O(SO_4)_4](OH)_2$, auffassen. Dieses Hydrat läſst sich isoliren, wenn man die dem einen Molekül entsprechende Menge Alkali zufügt; man erhält dann das mit leuchtend grüner Farbe lösliche Hydrat, das jedoch wenig beständig ist und durch weiteren Alkalizusatz als Hydrat, $Cr_2O(OH)_4$, gefällt wird. Dieses Hydrat nimmt 2 Mol. Schwefelsäure auf und enthält dann keine maskirte Schwefelsäure; es entsteht also wirklich ein basisches Salz. — Ganz eigenartige Umwandlungen erleidet das krystallisirte Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3\,18\,H_2O$, wenn man die Krystalle so lange auf 90° erwärmt, bis sie nur noch 8 Mol. H_2O enthalten. Man erhält so ebenfalls eine grüne Verbindung, deren wässerige Lösung jedoch ganz abweichende Eigenschaften besitzt. Die Lösung läſst weder die Charaktere des Chroms, noch des Sulfatrestes erkennen. Beim Versetzen mit Chlorbaryum tritt sofort weder Fällung, noch irgendwelche Wärmetönung auf, ebenso wenig reagirt das grüne Salz mit Natriumphosphat, in ihm ist also auch das Chrom maskirt. Fällt man die Lösung des grünen Sulfats mit Alkali, so erhält man ein Hydrat, das nur noch 2 Mol. Schwefelsäure zu sättigen vermag. Nach längerem Stehen schlägt die prachtvoll grüne Lösung in Violett um, während das feste Product beständig ist. Daher kommt auch, daſs nach längerem Stehen doch Sulfatreaction mit Chlorbaryum eintritt. Ebenso erhält man in concentrirten Lösungen Niederschläge. Man kann das isomere Sulfat auch erhalten, wenn man Chromsäure mit Alkohol und Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Wasser reducirt. Es resultirt [1]) in diesem Falle das grüne Sulfat, während aus verdünnten Lösungen der Chromsäure, sowie aus allen wässerigen Lösungen des normalen Sulfats violettes Salz erhalten wird. Durch Natronlauge wird dagegen aus diesen Lösungen dasselbe Hydrat, $Cr_2O(OH)_4$, gefällt, wie aus der durch Erwärmen der violetten Lösung erhaltenen Modification. Uebrigens kann man ganz ähnliche Salze erhalten durch Erhitzen der Chloride und Bromide des Chroms. Das grüne Sulfat, das also nur geringe Umsetzungsfähigkeit zeigt, ist dagegen sehr geneigt zur Complexbildung, wobei Glieder zweier Classen von Verbindungen erhalten werden, der Chromschwefelsäure und Chromsulfate. Der ersten Serie liegt eine Chromschwefelsäure zu Grunde von der Formel $(Cr_2\,4\,SO_4)H_2$, in der sämmtliche Schwefelsäure maskirt ist. Auſserdem existirt eine Chromdischwefelsäure, $(Cr_2\,5\,SO_4)H_4$, und eine Chromtrischwefelsäure, $(Cr_2\,6\,SO_4)H_6$. Salze der Mono-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 200.

säure erhält man, wenn man das grüne Chromsulfat mit einem Metallsulfat versetzt und zwar 1 Mol. von jedem. Man erhält so z. B. eine Lösung des Kupfersalzes, in der mit $BaCl_2$ kein Niederschlag erfolgt, während das Kupfer leicht nachzuweisen ist. Die freie Monosäure erhält man durch Abdampfen molekularer Mengen der Componenten. Es entsteht so eine dunkelgrüne Masse von undefinirtem Wassergehalt. Ganz ebenso werden Chromdi- und -trischwefelsäure als dunkelgrüne, pulvrige Massen erhalten. Die Lösungen dieser Säuren sind unbeständig und spalten sich allmählich in die Componenten, wobei die Lösung von Grün über Blau in Violett übergeht. Schon nach einer Stunde läfst sich ein Theil der Schwefelsäure ausfällen. In der Siedehitze ist alle Schwefelsäure fällbar. Ebenso entstehen in concentrirten Lösungen Niederschläge, die zuerst grünlichweifs sind, also wohl ein Baryumchromosulfat vorstellen. Dagegen sind die festen Säuren vollkommen beständig. Die Monosäure giebt als Neutralisationswärme die Zahl 33,3 Cal., welche die für 1 Mol. H_2SO_4 (30,8 Cal.) etwas übertrifft; die Disäure giebt dann die doppelte Wärmetönung u. s. w. Die diesen Säuren entsprechenden Chromsulfate erhält man durch Abdampfen von Lösungen des Chromsulfats mit 1, 2 oder 3 Mol. Metallsulfat. Die Lösungen der Salze sind beständiger. Die Monochromsulfate der Alkalien sind isomer mit den Alaunen und können aus diesen erhalten werden, wenn man zunächst das Alaunpulver so lange auf 90° hält, bis 12 Mol. H_2O entwichen sind; dann erwärmt man auf 120°, bis nur noch 4 Mol. H_2O zugegen sind. Der Chromalaun ist dann in das isomere, grüne Kaliumchromosulfat übergegangen. Versucht man Chromsulfat mit mehr als 3 Mol. Schwefelsäure zu combiniren, so erhält man mit 4, 5 oder 6 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade grüne, syrupöse Massen. Bei 115° gehen die Syrupe in glasige, spröde, flaschengrüne Massen über, die sich in Wasser mit gelblichgrüner Farbe und Opalescenz lösen. Nach einiger Zeit oder beim Erhitzen der Lösung gelatinirt diese und setzt im zweiten Falle grüne Flocken ab. Durch concentrirte Säuren wird ein gelatinöser, weifslichgrüner Niederschlag gefällt. Endlich werden durch die Lösung alle Metallsalze, sogar der Alkalien, gefällt. Mit Kupfersulfat entsteht dabei ein unlöslicher Niederschlag, der die Formel $Cr_2 3SO_4 SO_4 Cu$ besitzt, aber nicht mit dem Kupferchromosulfat identisch ist, sondern das Kupfer mit dem Chrom verbunden enthält; denn auf Zusatz von 8 Mol. NaOH entsteht ein Niederschlag der Formel Cr_2O_3CuO. Das entsprechende Kalisalz besitzt die Formel $(SO_3)_4Cr_2O_3K_2O$ und

ist weifslichgrün. Verfasser bezeichnet die Salze als Sulfochromite, so dafs den Salzen das Sulfochromhydrat, $(SO_3)_4Cr_2O_3(OH)_2$, zu Grunde liegt. Man erhält dieses Hydrat, wenn man die Tetrachromschwefelsäure, $Cr_2(SO_4)_3(SO_4H_2)_4$, längere Zeit auf 140 bis 150° erwärmt. Es hinterbleibt ein graues Pulver des Hydrats, das sich trübe in Wasser mit gelblichgrüner Farbe löst. Das Hydrat ist eine starke Säure und besitzt eine gröfsere Neutralisationswärme als die Schwefelsäure. Zwischen dem Sulfochromhydrat und der Chromschwefelsäure herrscht die durch folgende Formeln veranschaulichte Isomerie

$$\overset{\text{I.}}{[Cr_2(SO_4)_4]H_2} \quad \text{und} \quad \overset{\text{II.}}{Cr_2O_3(SO_3)_4(OH)_2}.$$

Beim andauernden Kochen mit Wasser gehen die Sulfochromite in die Chromsulfate über. Durch Kochen mit der berechneten Menge Soda erhält man aus den Sulfochromiten die entsprechenden Chromite. — Zum Schlufs werden einige thermische Daten gegeben. Dem Uebergang der violetten Chromisulfatlösung in die grüne durch Erwärmen entspricht folgende Gleichung: $2Cr_2(SO_4)_3$ violett (gelöst) $= Cr_4O.(SO_4)_5$ grün (gelöst) $+ H_2SO_4$ (gelöst) — 37,9 Cal. Dem Uebergang des violetten Salzes in das grüne Isomere entspricht ebenfalls eine Wärmeabsorption von — 23,1 Cal.

Mr.

Wolfram. Molybdän. Uran.

Mary E. Pennington und Edgar F. Smith. Ueber das Atomgewicht des Wolframs [1]. — Den bisherigen Bestimmungen des Atomgewichts des Wolframs haftet insofern eine gewisse Unsicherheit an, als es den angewandten Methoden nach nicht unwahrscheinlich ist, dafs dem Wolfram Spuren von Molybdän anhafteten. Verfasser stellten sich daher die Aufgabe, ein molybdänfreies Wolfram darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Wolframsäure aus Wolframmineral drei Tage in einer Porcellanschale mit Salpetersäure und die gleiche Zeitdauer mit Königswasser erhitzt und die saure Flüssigkeit häufig abgegossen. Sobald die saure Lösung eisenfrei war, wurde der Rückstand unter Luftabschlufs in gelbem Schwefelammon gelöst und filtrirt. Das Filtrat wird stark eingeengt, mit Salzsäure versetzt und der Niederschlag abfiltrirt und nach dem Glühen nochmals mit Salpetersäure und Königswasser behandelt. Man erhielt so die Säure frei von Eisen und Mangan. Der gewaschene Rückstand wird dann in Wasser

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 8, 198.

suspendirt und durch Einleiten von Ammoniak in Lösung gebracht. Es hinterblieb nur etwas Kieselsäure und ein wenig grünlichgelbes Oxyd. In das Filtrat von diesem Rückstande wird dann Schwefelwasserstoff geleitet, mehrere Stunden auf 80° erwärmt und schliefslich Dreifachschwefelwolfram mit Salzsäure ausgefällt. Dieses Sulfid wurde gewaschen, filtrirt und im Porcellantiegel zu Wolframsäure abgeröstet. Die so erhaltene Säure war frei von Eisen, Mangan und Kieselsäure. Vorhandenes Zinn wäre mit dem Königswasser in Lösung gegangen, vorhandene Tantalsäure bei Behandlung mit Schwefelammon zurückgeblieben. Dagegen konnte durch die Schwefelcyanprobe von Braun[1]) Molybdän deutlich nachgewiesen werden. Dieses Molybdän wurde nach der Methode von Debray durch Verflüchtigung als Oxychlorid, $MoO_3 . 2 HCl$, im Salzsäurestrome entfernt und dann die Wolframsäure erneut in offenen Platintiegeln oxydirt. Alsdann war Molybdän durch oben erwähnte Reaction nicht mehr nachweisbar. Die Wolframsäure wurde in das Ammonsalz übergeführt, letzteres dreimal umkrystallisirt und die daraus erhaltene Wolframsäure im Wasserstoffstrom reducirt. Das Wolframmetall war ein schwarzgraues Pulver und hat bei 18° die Dichte 18,64. Gewogene Mengen des Metalls wurden in in Asbestringen placirten offenen Porcellantiegeln oxydirt, wobei, um Verluste zu vermeiden, sich einen halben Zoll über dem Tiegel ein gröfserer Porcellandeckel befand. Man darf die Tiegel nicht über Chlorcalcium erkalten lassen, da sich die Säure immer grünlich färbte, sie wurde daher über Schwefelsäure getrocknet. Auch vor Licht ist die Wolframsäure zu schützen, da es reducirend wirkt. Für Sauerstoff = 16 ergab sich als Mittel von neun unter einander nur sehr wenig differirenden Versuchen die Zahl 184,921. Der so erhaltene Werth ist auffallend höher als der bisher angenommene (184,0). *Mr.*

Edgar F. Smith u. Ed. D. Desi. Ueber das Atomgewicht des Wolframs[2]). — Als Material zur Bestimmung des Atomgewichts des Wolframs diente eine Wolframsäure, die genau nach den Vorschriften von Pennington und Smith bereitet war. Die verwendete Methode beruhte darauf, die bei der Reduction der Säure gebildete Menge Wasser zu wägen und daraus das Atomgewicht zu berechnen. Der Wasserdampf wurde aus Zink und Schwefelsäure bereitet und passirte nach einander Lösungen von Kaliumpermanganat, alkalischem Bleinitrat, Silbernitrat, Kalilauge,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 2, 36. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 205; J. Frankl. Inst. 139, 290.

Schwefelsäure, sodann Chlorcalcium und schliefslich eine erhitzte Glasröhre, in der sich blanker Eisendraht befand. Als Mittel von sechs Bestimmungen wurde so die Zahl 184,704 unter Beziehung auf O = 16 gefunden. *Mr.*

A. W. Goodspeed und Edgar F. Smith. Ueber die specifische Wärme des metallischen Wolframs [1]). — Da den Verfassern von Atomgewichtsbestimmungen her besonders reines Wolfram zur Verfügung stand, haben sie es unternommen, die specifische Wärme dieses Metalls einer Neubestimmung nach der Methode von Joly zu unterziehen. Diese Methode besteht darin, dafs man die Menge Wasserdampf $= m$ bestimmt, die von einer Menge M einer Substanz von der gesuchten specifischen Wärme C beim Uebergang von der Temperatur t_1 auf t_2 condensirt wird. Es gilt dann die Wärmegleichung $M . C(t_2 - t_1) = m\lambda$, worin λ die Verdampfungswärme des Wassers bedeutet. Man braucht zur Ausführung nur einen kleinen Dampfkessel, eine Glaskugel, die als Calorimeter dient, in der der Versuchskörper an einem Platindrahte hängt, und eine empfindliche Wage, an der der Platindraht sich befindet und an dessen Ende ein kleiner Teller oder ein Glas zur Aufnahme von Substanz sich befindet; die Gewichtszunahme dieses Theils der Vorrichtung ist dann gleich m. Die Temperatur wird durch ein in das Calorimeter eingestecktes Thermometer gemessen. M und λ sind gegebene Gröfsen, so dafs sich C leicht berechnen läfst. Als Mittel von 15 Bestimmungen wurde für C der Werth 0,0338 Cal. ermittelt. Nimmt man die Zahl mit dem von Pennington und Smith gefundenen Atomgewichte mal, so erhält man als Atomwärme: $184,921 \times 0,0338 = 6,25$; bei Verwendung der Zahl von Smith und Desi = 184,704 findet man 6,243. *Mr.*

L. A. Hallopeau. Ueber die Parawolframsäure [2]). — Verfasser hat versucht, aufser den bekannten Wolframsäuren $Wo . O_3H_2O$ und $4\,WoO_3 . H_2O + aq$ die den Parawolframaten $12\,WoO_3$, $5\,M_2O + aq$ zu Grunde liegende Parawolframsäure dazustellen. Die Säure konnte nicht krystallisirt, wohl aber rein in Lösung erhalten werden. Bei der Zersetzung des Bleiparawolframates mit Schwefelwasserstoff tritt neben Reduction zum blauen Oxyd Bildung des gelben Hydrats WoO_3H_2O ein. Wird Mercuroparawolframat mit einer ungenügenden Menge Salzsäure versetzt, so erhält man allerdings Parawolframsäure, doch es bleibt immer etwas Quecksilber in Lösung. Will man dieses mit sehr wenig Schwefelwasser-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 207. — [2]) Compt. rend. **121**, 61—63.

stoff entfernen, so färbt sich die Lösung bläulich; noch unangenehmer ist es, dafs sich das Quecksilbersulfid erst bei starkem Kochen absetzt, wobei ein Theil Parasäure in die Metasäure übergeht. Aehnliche Schwierigkeiten machen sich bei der Abscheidung der Parasäure aus dem Silbersalz geltend. Dagegen erhält man eine einwandsfreie Lösung der Säure, wenn man eine Suspension des unlöslichen Baryumsalzes in Wasser mit einer zur vollkommenen Ausfällung ungenügenden Menge Schwefelsäure versetzt. Man fügt die Schwefelsäure tropfenweise hinzu und wartet nach jedem Tropfen einige Zeit, bis der Umsatz erfolgt ist; thut man dies nicht, so verwandelt die Schwefelsäure die Parasäure in das gelbe Hydrat. Man filtrirt dann von dem Baryumsulfat und dem überschüssigen Baryumsalz ab. Es gelingt jedoch nicht einmal beim Concentriren im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, die feste Säure zu erhalten. Es resultirt ein Gemisch von Para- und Metasäure, wovon sich die letztere nicht wieder auflöst. Die Lösungen der Parasäure gehen bei andauerndem Kochen in Metasäure über. Zum Nachweis der letzteren wurde mit Baryumcarbonat versetzt, wobei der gröfste Theil der Parasäure sich als Baryumsalz abscheidet. Das Filtrat giebt beim Concentriren im Vacuum weitere Mengen quadratischen Parawolframates und schliefslich milchweifse, grofse Octaëder des Baryummetawolframats $4\,WoO_3BaO + 9\,H_2O$. Neutralisirt man Parawolframsäurelösungen genau mit Soda, so erhält man das Natriumsalz $12\,WoO_3 . 5\,Na_2O + 28\,H_2O$ in prismatischen Krystallen; daneben entsteht etwas neutrales Wolframat und die Lösung wird alkalisch. Starke Säuren zersetzen die Parasäurelösungen in der Kälte, Schwefelwasserstoff reducirt sie, wobei bei Luftabschlufs in verdünnten Lösungen grüne und dann rothe Färbungen erhalten werden. Essigsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure sind ohne Einwirkung. Organische Substanzen reduciren zum blauen Oxyd, z. B. wird das Filtrirpapier blau gefärbt. Aehnlich wirkt Alkohol im Sonnenlicht, aus dieser Lösung fällt beim Concentriren weifses Wolframsäurehydrat aus. *Mr.*

L. A. Hallopeau. Ueber saure Natriumammoniumwolframate[1]). — Die bisher dargestellten Ammoniumnatriumwolframate sind durch Umsetzung von neutralem Natriumwolframat mit einem Ammoniumsalze erhalten worden. Läfst man dagegen Ammoniak direct auf Natriumwolframat einwirken, so erhält man krystallisirte Doppelverbindungen anderer Zusammensetzung. Fügt man zu einer kalten, etwas concentrirten Lösung von Natrium-

[1]) Compt. rend. 120, 1343—1345.

wolframat, $12\,WO_3 . 5\,Na_2O . 28\,aq$, tropfenweise Ammoniak im Ueberschufs zu, so entsteht ein weifser, krystallinischer Niederschlag, der in heifsem Wasser aufgelöst wurde. Beim Verdunsten im Vacuum entsteht zunächst eine geringe Menge sehr kleiner Krystalle der Zusammensetzung $16\,WO_3 . 3\,Na_2O . 3(NH_4)_2O + 22\,aq$. Von dem Krystallwasser werden 15 Mol. bei 100° abgegeben. Beim weiteren Verdunsten entstehen voluminöse Krystalle des 12.4.1-Natriumammoniumwolframats, $12\,WO_3 . 4\,Na_2O . (NH_4)_2O . 25\,aq$. Bei 100° werden von diesem Salz 19 Mol. abgegeben. Die Krystalle sind abgeplattete Prismen von hexagonalem Umrifs und löschen bei 12° Drehung um die Längsaxe aus. Sie sind in Wasser sehr löslich. Beide Salze zersetzen sich bei 100°, wobei ein schwarzes Wolframnitrid gebildet wird. *Mr.*

Karl Seubert u. William Pollard. Ueber das Atomgewicht des Molybdäns[1]). — Ueber das Atomgewicht des Molybdäns liegt eine ganze Reihe von Untersuchungen vor. Wenn man die ganz unrichtigen Werthe ausscheidet, so schwanken doch die gefundenen Zahlen zwischen 95,21 und 96,18. Die neueste Arbeit von Edgar Smith und Phil. Maas[2]), die auf Verflüchtigung von Molybdänsäure im Salzsäurestrome aus dem Natriummolybdat und Wägung des zurückbleibenden Natriumchlorids beruht, ergab für Mo im Mittel 96,10 (O = 16). Verfasser verwenden ihre für die Molybdänsäure ausgearbeitete acidimetrische Methode zur Atomgewichtsbestimmung, wobei für die Berechnung die Daten: $MoO_3 = 2\,NaOH = 2\,HCl = 2\,AgCl$ zu Grunde lagen. Da Phenolphtaleïn als Indicator verwendet wurde, mufste vor allen Dingen die Kohlensäure ausgeschlossen werden; dies gelang, indem man die alkalische Lösung mit überschüssiger Säure längere Zeit in einer Platinschale erhitzt und dann zurücktitrirt. Glasgefäfse sind nicht zu verwenden, da selbst Jenenser Glas an die Säure merklich Alkali abgiebt. Da selbst verdünnte Salzsäure sich bei längerem Kochen verflüchtigt, wurde der Säureüberschufs durch Zusatz von wenig Schwefelsäure, die gegen die Natronlauge gestellt war, erreicht. Die Schwefelsäure wurde mit klarem, also kohlensäurefreiem Kalkwasser zurücktitrirt. Die Salzsäure wurde aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt und dann der Gehalt der Lösung durch Ueberführen der Säure in Chlorsilber gewichtsanalytisch festgestellt. Die Natronlauge wurde aus Soda und Marmor bereitet und ihr Gehalt durch Titriren mit Salzsäure bestimmt, wobei Helianthin als Indicator diente, da die Natron-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 434—451. — [2]) Daselbst 5, 280; JB. f. 1893, S. 13.

lauge nicht ganz kohlensäurefrei herzustellen war. Die Schwefelsäure wurde aus reiner concentrirter Säure, das Kalkwasser aus gebranntem Marmor bereitet. Dann wurde reine Molybdänsäure des Handels über das Ammonsalz hinweg gereinigt und schliefslich im Sauerstoffstrom sublimirt. Als Mittel von 11 Versuchen ergab sich das Atomgewicht des Molybdäns zu 95,729 (H = 1). Eine Controle erfuhr diese Zahl dadurch, dafs gleichzeitig das Atomgewicht durch Reduction der Säure bestimmt wurde. Es ergab sich auf diesem Wege als Mittel die Zahl 95,735, so dafs eine sehr befriedigende Uebereinstimmung unter den nach unabhängigen Methoden ermittelten Atomgewichten erreicht wurde. Trägt man der Unsicherheit der zweiten Decimale Rechnung und nimmt man das Mittel aus acht sichersten Zahlen verschiedener Autoren, so erhält man Mo = 95,8. *Mr.*

Ad. Vandenberghe. Ueber das Molybdän [1]). — Zur Darstellung von Molybdän kommt neben der Methode von von der Pfordten, der vom Polysulfid ausgeht, nur die von Berzelius ernsthaft in Betracht. Bei dieser Methode wird sublimirtes Trioxyd im Wasserstoffstrome reducirt. Es empfiehlt sich nicht, das Trioxyd in Platinschiffchen zu bringen, da man sehr leicht platinhaltiges Molybdän erhält, während gleichzeitig die Schiffchen durch Molybdänaufnahme brüchig werden. Man thut daher besser, Porcellanschiffchen zu nehmen. Trägt man dann Sorge, nur das lose liegende Molybdän nach der Reduction auszuschütten, so erhält man ein nur sehr wenig mit Kieselsäure verunreinigtes Product, das man durch weiteres Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, destillirtem Wasser und Trocknen im Vacuum reinigt. Bei dieser Gelegenheit beschreibt Verfasser eingehend die Reinigung des Wasserstoffs, sowie die zur Verwendung kommenden Apparate. Da dem so erhaltenen Molybdän noch niedere Oxyde beigemengt sein können, so versuchte er diese nach dem Vorschlage von L. Meyer durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff, wobei der gesammte Sauerstoff als $MoO_3 . 2 HCl$ wegsublimirt wird, bei 500° zu entfernen. Es entwich aber dem Apparate überraschender Weise ein Gas, das sich als Wasserstoff erwies, trotzdem das Molybdän frei davon gewesen war. Gleichzeitig erwies sich das Molybdän als chlorhaltig. Derselbe Effect wurde erreicht, als der Versuch bei 200° wiederholt wurde. Aufserdem konnte durch besondere Versuche festgestellt werden, dafs es nicht gelingt, allen Sauerstoff durch gasförmigen Chlor-

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 30, 327—344.

wasserstoff auszutreiben. Damit steht in Uebereinstimmung, dafs es auch nicht entfernt möglich ist, das Bioxyd vollkommen in das Oxychlorid überzuführen. Was die Methode von von der Pfordten anbetrifft, so ist sie wohl nur für geringere Mengen auszuführen, denn es gelingt nicht, gröfsere Mengen von Molybdänpolysulfid durch Ueberleiten von Wasserstoff in der Hitze vollkommen von Schwefel in annehmbarer Zeit zu befreien. — Das unter dem Namen „*Molybdän Sternberg und Deutsch*" in den Handel kommende Präparat wird durch Calciniren von Calciummolybdat mit Kohle gewonnen und enthält 6 Proc. Wasser und 8 Proc. Kohle, während das Präparat von Moissan 10 Proc. Kohlenstoff enthält. Durch besondere Versuche wurde dann noch festgestellt, dafs sich Molybdän weder mit Wasserstoff verbindet noch solchen absorbirt. Ebenso wenig reagirt der Stickstoff bei Rothgluth mit dem Metall. Zwischen dem Molybdän und dem Kohlendioxyd besteht ein Gleichgewicht: $MO_3 + 3CO \rightleftarrows 3CO_2 + Mo$, so dafs Molybdän Kohlendioxyd reducirt zum Kohlenoxyd, während umgekehrt letzteres Molybdäntrioxyd zum Metall reduciren kann. *Mr.*

H. Moissan. Darstellung und Eigenschaften des reinen geschmolzenen Molybdäns[1]. — Zur Darstellung von reinem Molybdän geht der Verfasser von reinem Ammoniummolybdat aus, das in Pulverform in einen schwer schmelzbaren Tiegel gebracht und $1^1/_2$ Stunden im Perrot-Ofen erhitzt wird. Beim Abkühlen erhält man ein grauviolettes, dichtes Pulver, das aus MoO_2 besteht. 300 g dieses Dioxyds werden mit 30 g fein zerriebener Zuckerkohle gemischt und in einem Kohlentiegel fünf bis sechs Minuten einem Strom von 800 Amp. und 60 Volt ausgesetzt. Man mufs dabei vermeiden, das Metall vollkommen zu schmelzen, und eine feste Schicht zwischen Tiegel und Schmelzflufs behalten, da das geschmolzene Metall sich sehr lebhaft mit der Kohle vereinigt. Das so erhaltene Metall war kohlefrei. Erhitzt man länger, so greift das Molybdän den Tiegel an und carburirt sich zu einer grauen, spröden und sehr harten Masse, die je nach dem Kohlenstoffgehalt die Dichte 8,6 bis 8,9 hat. Mit Kohlenstoff gesättigtes Molybdän ist viel leichter schmelzbar als reines Molybdän. Kohlenstoffreiche Proben waren grau und brüchig, von 2,5 Proc. C abwärts wird die Farbe weifs und das Metall weniger spröde. Molybdän löst in der Hitze viel Kohlenstoff aus und scheidet ihn beim Abkühlen als Graphit aus. Sättigt man Molybdän gerade mit Kohlenstoff, so erhält man ein

[1]) Bull. soc. chim. 13, 966—972; Compt. rend. 120, 1320—1326.

in feinen Nadeln krystallisirendes Carbid. Quarz und Stahl werden leicht von dem grauen, carburirten Molybdän geritzt. Dieses schmilzt leicht und bildet, an der Luft geschmolzen, Dämpfe von Molybdänsäure. Der gebundene Kohlenstoff betrug zwischen 2,5 und 5,5 Proc. Zur Darstellung von Molybdäncarbid werden 250 g MoO_2 mit 50 g Zuckerkohle acht bis zehn Minuten einem Strome von 800 Amp. und 60 Volt ausgesetzt. Verwendet man mehr Kohlenstoff, so findet man ihn in Form von Graphit wieder. Der glänzend weifse, krystalline Regulus ist leicht spaltbar und man kann leicht längliche Prismen von der Dichte 8,9 und der Formel Mo_2C isoliren. — Das reine Molybdän zeigt die Dichte 9,01, ist dehnbar und polirbar und läfst sich in der Hitze schmieden. Quarz und Glas werden nicht geritzt. Kohlenstoff- und siliciumfreies Molybdän oxydirt sich kaum bei Dunkelrothgluth und bleibt in Berührung mit reinem oder kohlensäurehaltigem Wasser längere Zeit unverändert. Ueber Dunkelrothgluth erhitzt, läuft es an und oxydirt sich bei 650° zu Molybdänsäure. Erhitzt man längere Zeit im Porcellantiegel, so verschwindet das Metall und man erhält nur gut krystallisirte Molybdänsäure, die auch neben blauem Oxyd beim Verbrennen von Molybdän in der Knallgasflamme entsteht. Bei 500 bis 600° entzündet sich Molybdän im Sauerstoffstrom und brennt darin weiter. Wirft man ein Stückchen Molybdän auf schmelzendes Kaliumchlorat, so beginnt es zu brennen unter starker Temperaturerhöhung. Kaliumnitrat wirkt weniger heftig ein. Ein Gemisch von Molybdän mit Bleisuperoxyd entflammt beim Erhitzen. Schwefel wirkt selbst bei 440° nicht ein, wohingegen Schwefelwasserstoff bei 1200° amorphes, bläulichgraues Sulfid, das sich genau wie Molybdänit verhält, bildet. Mit Fluor giebt gepulvertes Molybdän ein flüchtiges Fluorid. Chlor und Brom wirken weit träger ein, während Jod wirkungslos ist. Fluoride des Silbers, Zinks und Bleies werden zersetzt ohne Bildung von flüchtigen Producten. Phosphorpentachlorid bildet ein flüchtiges Chlorid, das sich an feuchter Luft bläut. Dieselbe Reaction geben auch die meisten Verbindungen des Molybdäns. Fluorwasserstoff wirkt auf Molybdän erst ein, wenn etwas Salpetersäure zugegen ist. Gemische beider Säuren lösen das Metall vollkommen zu einer rosa Flüssigkeit, die mit Ferrocyanür keinen Niederschlag, wohl aber eine tiefrothbraune Färbung hervorbringt. Nach einigen Stunden dagegen gelatinirt die Masse. Stickstoff und Phosphor geben selbst bei hoher Temperatur keine Verbindung mit Molybdän. Bor verbindet sich mit Molybdän im elektrischen Ofen zu einer eisengrauen Legirung,

deren Hohlräume mit prismatischen Nadeln erfüllt sind. Unter denselben Bedingungen entsteht ein Silicid, welches vor dem Knallgasgebläse unschmelzbar ist. Reines Molybdän ist ziemlich weich und ritzt Glas nicht. Es cementirt sich leicht in Gegenwart von Kohle und wird dabei härter als Bergkrystall. Kohlehaltiges Molybdän wird umgekehrt weich, wenn es in Gegenwart von Bioxyd erhitzt wird. Verfasser schlägt vor, das Mangan oder Aluminium zur Desoxydirung im Bessemerprocefs durch Molybdän zu ersetzen, da es ein flüchtiges Oxyd liefert und, im Ueberschufs angewendet, ein Metall zurückläfst, welches wie Eisen schmied- und härtbar ist. *Mr.*

A. Stavenhagen und E. Engels. Ueber Molybdänbronzen [1]. — Verfasser schmelzen 10 g Na_2MoO_4 und 3,2 g MoO_3 in einem Platintiegel zusammen und elektrolysiren die feurigflüssige Schmelze mit einem Strom von 8,5 Amp. und 4,9 Volt. Die Bronze bildet schöne Krystalle an der Kathode; man reinigt sie durch Behandeln mit siedendem Wasser und verdünnter Salzsäure. Man erhält so indigblaue, metallglänzende Nadeln, die aus quadratischen Säulen bestanden. Die Krystalle sind in Salpetersäure und Königswasser, sowie in Alkalien löslich, unlöslich dagegen in Salz- und Schwefelsäure. *Mr.*

Charles Hatch Ehrenfeld. Ueber das chemische Verhalten von Wolfram und Molybdän und ihren Trioxyden [2]. — Verfasser untersucht das Verhalten von Wolfram- und Molybdäntrioxyd gegenüber verschiedenen Gasen. Erhitzt man Wolframtrioxyd im Phosphorpentachloridstrom, so entweicht Phosphoroxychlorid und im Schiffchen bleibt eine rothbraune Masse zurück, die zu einer dunkelrothen Masse schmilzt und rothbraune Dämpfe entwickelt; beim Erkalten scheiden sich stahlblaue, isometrische Krystalle aus. Unter dem Vergröfserungsglase ergaben sich diese als von rothbraunen Nadeln des Wolframpentachlorids umgeben, während die blauen Nadeln Hexachlorid waren. Aufserdem wurde ein flüchtigeres, glänzend rothes Product der Zusammensetzung $WOCl_4$ erhalten. Beim Molybdäntrioxyd tritt die Reaction bei niederer Temperatur ein und verläuft viel energischer. Es entweichen weifse und dann braune Dämpfe, während schwarzes, nadeliges Molybdänpentachlorid zurückbleibt. Niedere Chloride liefsen sich nicht isoliren. Siliciumtetrachlorid war auf Wolfram- und Molybdäntrioxyd ohne jede Einwirkung. Während die Trioxyde von Stickoxyd nicht angegriffen werden, reagiren die Metalle lebhaft damit unter Tri-

---

[1] Ber. 28, 2280—2281. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 17, 381—397.

oxydbildung. Die Reaction ist hier beim Wolfram stärker als beim Molybdän. Dieselben Producte wurden bei Einwirkung von Stickoxydul erhalten. Ebenso wirkt Stickstoffdioxyd. Mit Schwefeldioxyd erhält man in wenig ausgeprägter Reaction bei Wolfram nur niedere blaue, grüne oder braune Oxyde. Molybdän liefert dabei Molybdändioxyd, während Schwefel fortsublimirt. Methylamin ist inactiv bei beiden Metallen, das entweichende Gas enthält etwas Cyanwasserstoff, durch Zersetzung des Amins entstanden. Aethylen reducirt Wolframtrioxyd unter Abscheidung von Kohle und Bildung eines tiefblauen Oxyds, das aus einer ammoniakalischen Lösung kein Silber abscheidet. Beim Molybdäntrioxyd erhält man ein krystallisirtes, bronzenes Oxyd, das der Formel Mo_2O_5 entspricht. Auch Acetylen reducirt Wolframtrioxyd zu blauen und braunen Oxyden; beim Molybdäntrioxyd wurde neben dem obigen bronzenen Oxyd ein Molybdäncarbid der angenäherten Formel Mo_2C erhalten. Methan verwandelt Wolframtrioxyd in das Oxyd W_2O_5, während bei Molybdäntrioxyd neben MoO_2 metallisches Molybdän entsteht. Aethan ist ohne Einwirkung. Phosphin reducirt Wolframtrioxyd zu einem blauen Oxyd, W_3O_8, Molybdäntrioxyd zu einem prachtvollen, purpurnen Oxyd der Zusammensetzung Mo_2O_5. Eine ganz ähnliche Reduction bewirkt Arsenwasserstoff. Magnesium reducirt Wolframtrioxyd zum Dioxyd, Molybdäntrioxyd zum Sesquioxyd. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom mit Magnesium erhält man W_2O_3 und MoO_2. Zink reducirt zu W_2O_5 und Mo_2O_5. Im Wasserstoffstrom wird Wolframdioxyd und vielleicht Mo_4O_9 gebildet. Die Reaction zwischen Aluminium und Wolframtrioxyd verläuft bei Rothgluth explosionsartig, beim Molybdäntrioxyd entsteht wahrscheinlich Mo_2O_5. Hier wurde im Wasserstoffstrom gar keine Einwirkung beobachtet. Metallisches Molybdän verwandelt langsam Ferrichlorid in Ferrochlorid nach der Gleichung $6\,FeCl_3 + Mo = MoCl_6 + 6\,FeCl_2$. Aber nur bei Zusatz von wenig Metall verläuft der Procefs in annehmbarer Zeit. Wolfram konnte selbst bei längerer Einwirkung nicht in Lösung gebracht werden. *Mr.*

G. Marchetti. Studium einiger Fluorsalze und Fluoroxysalze des Kaliums[1]. — Krystallisirt man die Salze $TiF_4\,2KF.H_2O$, $MoO_2F_2\,2KFH_2O$ und $WO_2F_2\,2KFH_2O$ aus concentrirter Flufssäure oder aus rauchender Salzsäure um, so werden diese Salze sämmtlich wasserfrei. Das von Delafontaine beschriebene Salz $MoO_2F_2\,4KF.H_2O$ hält Verfasser nicht für eine einheitliche

[1]) L'Orosi 18, 181—188; Zeitschr. anorg. Chem. 10, 66—73.

Substanz, sondern für ein Gemisch des vom Verfasser gefundenen Anhydrids mit $MoOF_4KF$. *Mr.*

Ad. Vandenberghe. Beitrag zur Geschichte des Dihydroxychlorids des Molybdäns [1]. — Debray erhielt durch Ueberleiten von trockener Salzsäure über Molybdäntrioxyd ein weifses Sublimat, welches nach der Analyse als ein Additionsproduct von 1 Mol. Molybdäntrioxyd und 2 Mol. Salzsäure erschien. Die Annahme, dafs dem Sublimat die rationelle Formel: $O = Mo.(OH)_2Cl_2$, erschien zwar naheliegend, aber ein Beweis war nicht dafür erbracht. Verfasser stellte daher mit einem frisch bereiteten Product, das sich in Aether, Aceton, in den niederen Alkoholen, in Methylformiat löst, das Molekulargewicht nach Beckmann's Methode fest. Als Lösungsmittel diente Aether und Aceton. Die erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 209 und 236, während obige Formel 217 verlangt. *Mr.*

Ad. Vandenberghe. Ueber Molybdändihydroxychlorid [2]. — Verfasser giebt zunächst eine Wiederholung der schon im vorstehenden Referat beschriebenen Versuche und erläutert die Darstellung des Dihydroxylchlorids durch die Abbildung des von ihm benutzten Apparates. Bei den Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmann'schen Siedemethode wurden an dem Siedeapparat alle Korkstopfen vermieden, da die organischen Substanzen das Dihydroxychlorid reducirten. In Aether und Aceton entspricht der Körper der Formel $O = Mo(OH)_2Cl_2$. Die in Methyl- und Aethylalkohol erhaltenen Werthe deuten auf Ionisation in Cl und MoO_3H_2Cl hin. Kryoskopisch bestimmte Verfasser das Molekulargewicht in Eisessig. Es zeigt sich, dafs das Hydroxychlorid in Eisessig ebenfalls zum Theil in seine Ionen gespalten ist. In Wasser beträgt das Molekulargewicht etwa ein Viertel des theoretischen, so dafs Verfasser Zerfall in folgende vier Ionen annimmt, Cl, Cl, H und $O = Mo(OH).-O-$. Das letztere Ion soll bei weiterer Verdünnung dann noch in H und $O = MoO_2$ zerfallen. Dampfdichtebestimmungen in einer Salzsäureatmosphäre ergaben, dafs bei den Siedetemperaturen des Terpentins (158°) und des Anilins (181°) Dissociation eintritt. *Mr.*

James S. de Benneville. Zwei ausgeprägte Carbide von Eisen mit Chrom, Molybdän und Wolfram [3]. — Verfasser nimmt Wolframchrom, oder Molybdänchrom oder Wolframmolybdäneisen

---

[1]) Bull. de l'Acad. royale de Belg. [3] 29, 281—286. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 47—59; Bull. de l'Acad. royale de Belg. [3] 29, 901—913. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 791—801.

und schmilzt dieses mit Gufseisen bei Weifsgluth etwa eine Stunde lang. In zwei chromreichen Schmelzen waren in der Grundsubstanz Krystalle eingebettet, die in Form und Reactionen von der Grundmasse abwichen. Aehnliche nadelige Krystalle sind auch bereits von Anderen in Ferrochrom und Chromstahl beobachtet worden. So beschreiben Behrens und van Linge[1]) ein Chromeisencarbid, dessen Zusammensetzung je nach der Herkunft zwischen $Cr_2Fe_7C_3$ und Cr_2FeC_2 schwankt. Sie fassen diese Legirungen als ein Carbid Fe_3C auf, in dem Eisen theilweise durch Chrom ersetzt ist. Diese letzte Meinung ist nicht einwandfrei, da prismatische Krystalle vom Aussehen der obigen im Stahl sehr selten angetroffen werden und auch bei ihrem Vorkommen nur an einzelnen Stellen der Schmelze auftreten. Dagegen sind in den vom Verfasser beschriebenen Proben die Nadeln als Netzwerk homogen durch die ganze Masse vertheilt. Auch zeigen die Krystalle eine höhere Dichte als die Grundmasse. Die Krystalle müssen sich, wie ihre scharfen Formen beweisen, aus der Grundmasse ausgeschieden haben, als diese zwar nicht flüssig genug war, um die Krystalle an einer Stelle der Schmelze anzuhäufen, aber doch flüssig genug, um die scharfen Begrenzungen nicht zu hindern. Offenbar stehen die Nadeln dem Chromcarbid, Cr_4C, von Moissan nahe, das auch in Nadeln auskrystallisirt. Die Trennung der Krystalle geschieht durch verdünnte Salpetersäure. Etwas zurückbleibende Kieselsäure wird als Silicofluorid verflüchtigt, wobei die Krystalle unverändert zurückbleiben. Gegen Säuren sind die Krystalle sehr beständig. Selbst Halogene wirken erst in der Wärme ein. Zur Analyse wurden die Krystalle daher mit einem Soda-Salpeter-Aetznatrongemisch aufgeschlossen. Die ersten Krystalle erwiesen sich als Ferromolybdänchromcarbid, $Fe_7(CrMo)_3C_4$, besafsen die Dichte 7,473 und haben eine glänzende, blaugraue Farbe. Die zweiten Krystalle waren Ferrowolframchromcarbid, $Fe_7(CrW)_6C_4$, hatten gelben Metallglanz und die Dichte 12,80. *Mr.*

Nordenskiöld. Ueber eine neue Uranlagerstätte[2]). — Verfasser fand an einem nicht näher bezeichneten Orte kohlehaltige, sedimentäre Schichten, deren Asche 2 bis 3 Proc. Uran enthielten. Aufserdem kamen darin, neben wenig Nickel und seltenen Erden, beträchtliche Mengen von Stickstoff vor. Vielleicht ist auch Argon und Helium vorhanden. *Mr.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 155—181; JB. f. 1894, S. 620. — [2]) Compt. rend. **120**, 859.

W. F. Hillebrand. Ueber die Isomorphie von Thorium- und Uraniumdioxd [1]). — Wird U_3O_8 mit Borax geschmolzen, so entstehen nach längerem Schmelzen octaëdrische Krystallisationen, die wesentlich aus UO_2 bestehen. Setzt man ThO_2 hinzu, so erhält man ganz übereinstimmende Mischkrystalle. *Mr.*

Edgar F. Smith und J. Merrit Matthews. Uraniumoxynitrid und Urandioxyd [2]). — Erhitzt man Uranylchlorid, UO_2Cl_2, in einem Strome trockenen Ammoniakgases, so wird die Masse dunkel und es entweichen dicke Chlorammonnebel. Man erhitzt, bis die Salmiaknebel verschwunden sind, und erhält so einen schwarzen Rückstand, der mit schmelzendem Kali Ammoniak entwickelt und aus Silbernitrat Silber abscheidet. Die Verbindung erwies sich als chlorfrei. Erhitzt man mit starker Schwefelsäure im eingeschlossenen Rohre, so geht Alles in Lösung. Die Analyse führt auf die Formel $U_{11}N_5O_{25}$, während Uhrlaub [3]) ein Oxynitrid, $U_9N_4O_{18}$, beschreibt. Weitere Versuche ergaben, dafs unter veränderten Bedingungen Producte verschiedener Zusammensetzung entstehen. Urandioxyd kann man leicht erhalten, wenn man das Oxyd U_3O_8 mit trockenem Salmiak im Porcellantiegel in einen hessischen Tiegel stellt, mit Thierkohle umgiebt und im Windofen sechs Stunden erhitzt. *Mr.*

H. L. Wells und B. B. Boltwood. Ueber Doppelsalze des Cäsiumchlorids mit Chromtrichlorid und Uranylchlorid [4]). — Vom Chromtrichlorid sind Doppelchloride bekannt, die sämmtlich dem Typus $2MCl.CrCl_3H_2O$ angehören. Dargestellt wurden solche mit Kalium, Rubidium, Ammonium, Beryllium und Magnesium. Verfasser haben dazu das Cäsium untersucht und fanden dabei zwei verschiedene Salze, das eine der Formel $2CsCl.CrCl_3H_2O$ und das andere der Formel $2CsClCrCl_3 4H_2O$. Das erste Salz ist rothviolet, bildet Krystallaggregate und scheidet sich *in der Wärme* aus beliebigen Lösungen der Componenten durch Einleiten von Salzsäure bis zur Sättigung aus. Das Wasser wird noch nicht bei 160° abgegeben. In Wasser geht es grün in Lösung und aus dieser scheidet sich das grüne Tetrahydrat aus, das immer entsteht, wenn man *in der Kälte* Salzsäure einleitet, oder auch einfach verdunsten läfst. Die Krystalle des Tetrahydrats sind scheinbar monoklin, leicht löslich in Wasser und verlieren 3 Mol. Krystallwasser bei 110°, wobei das violette Salz

[1]) Zeitschr. Kryst. 25, 283. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 686—688. — [3]) Diss. Göttingen 1859. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 181—184; Sill. Am. J. [3] 50, 249—252.

entsteht. Interessant sind bei den vorliegenden Salzen die Farbenunterschiede. (Die grüne Lösung des violetten Salzes dürfte nicht, wie die Verfasser anzunehmen scheinen, diesem Salze eigenthümlich sein, sondern dadurch begründet sein, dafs in wässeriger Lösung überhaupt nur das Tetrahydrat beständig ist und dieses bei höherer Temperatur und durch Einleiten von Salzsäure anhydrisirt wird, wobei das schwer lösliche Monohydrat sich ausscheidet. Dafür spricht auch die von den Verfassern beobachtete Langsamkeit der Auflösung. Ref.) Ein Theil des Chlors im Doppelsalze ist maskirt. Im Uebrigen liegen hier doch recht eigenthümliche Verhältnisse vor. Die violetten Chromsalze sollen nämlich nach van Cleeff wasserreicher als die grünen sein, auch gehen somit violette Chromsalze beim Erwärmen in grüne über. — Mit Uranylchlorid wurde durch Einleiten von Salzsäure in eine gekühlte Lösung der Componenten oder durch Verdunsten nur eine Doppelverbindung der Zusammensetzung $2\,CsCl\,UO_2Cl_2$ erhalten, die in gelben, rhombischen Blättchen krystallisirt. *Mr.*

Zink. Cadmium.

T. W. Richards und E. F. Rogers. Neubestimmung des Atomgewichts von Zink. I. Theil. Analyse von Zinkbromid [1]. — Zuerst wird ein Ueberblick über die bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Zinks gegeben; diese Bestimmungen haben sehr von einander abweichende Ergebnisse geliefert. Um eine Reihe von Bestimmungen zu erhalten, die ganz unabhängig von den früheren waren, wurde als Ausgangspunkt Zinkbromid gewählt, welches durch die Möglichkeit einer schnellen und genauen Analyse besondere Vorzüge bietet; dabei würde es werthvoll sein, durch Bestimmung des Verhältnisses $2\,Ag:ZnBr_2$ das Zink in eine Reihe von Elementen zu stellen, deren Atomgewichte von Stas und Anderen mit grofser Genauigkeit durch die Analyse der Bromide bestimmt wurden. Das specifische Gewicht des reinen Zinkbromids wurde im Mittel zu 4,219 bei 20° gefunden. Das für die erste Versuchsreihe dienende Zinkbromid wurde erhalten durch Einwirkung von reiner Bromwasserstoffsäure auf reines Zinkoxyd; die zur Darstellung dieser Verbindungen benutzten Methoden werden ausführlich beschrieben; zu den endgültigen Bestimmungen wurde das Zinkbromid aus reinstem, elektrolytischem Zink und Brom dargestellt. Die aus der Lösung bei 0° ausgeschiedenen Zinkbromidkrystalle wurden in Kohlensäure destillirt oder subli-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 1—24.

mirt. Unter langsamer Steigerung der Temperatur wurde das Bromid zuerst in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd erhitzt, welches über Schwefelsäure, geschmolzenem Zinkbromid und Phosphorpentoxyd getrocknet war; auf diese Weise wurde das Bromid vollkommen entwässert ohne Verlust von Brom; darauf wurde es in mit trockenem Bromwasserstoff vermischtem Kohlendioxyd geschmolzen, dann bei 150° in einem trockenen Luftstrome mehrere Stunden erwärmt, bis in dem ausströmenden Gase schon längst jede Spur von Kohlendioxyd oder Bromwasserstoff verschwunden war. — Alle Einzelheiten sind in der Originalabhandlung nachzusehen. — Für O = 16 mufs die Zahl 65,40 gegenwärtig als der wahrscheinlichste Werth für das Atomgewicht des Zinks angenommen werden. *Cr.*

F. Mylius und O. Fromm. Versuche zur Herstellung von reinem Zink [1]). — Bei den in den Handel gebrachten Zinksorten, die als rein bezeichnet werden, ist diese Forderung meistens nur auf die Entfernung des Arsens beschränkt. Diese Abscheidung ist auch sehr gut gelungen, so dafs für forensische Zwecke verwendetes Zink sicher weniger als 1 mg Arsen auf 1 kg Zink enthält, dagegen sind Eisen, Blei und Cadmium wohl immer vorhanden. Das Eisen erkennt man in der mit Chloratsauerstoff oxydirten Lösung mit der Rhodanreaction. Das Blei kann durch directe Fällung in saurer Lösung in solcher Verdünnung nicht mehr durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden, dagegen werden Blei und Cadmium noch durch frisch gefälltes Zinksulfid als Sulfid abgeschieden. Ist der Niederschlag so gering, dafs er rein weifs erscheint, so kann man ihn auf einem Uhrglase mit Schwefelsäure versetzen, das Zinksulfid geht in Lösung und man kann alsdann die dunkeln Fällungen erkennen. Man kann so noch Blei und Cadmium im Zink in einer Verdünnung $^1/_{50000}$ und Kupfer in $^1/_{100000}$ erkennen. Noch bessere Resultate als in neutraler Lösung wurden in ammoniakalischer Lösung erreicht. Auf diesem Wege, Lösen des Zinks in einer Säure, Uebersättigen mit Ammoniak bis zur Lösung von Zinkoxydhydrat, Versetzen mit etwas Schwefelammon, liefsen sich die Verunreinigungen auch quantitativ bestimmen. Quecksilber liefs sich noch in der Verdünnung $^1/_{400000}$ auffinden. Das reinste, auf dem Handelswege erhältliche Zink stammte von Kahlbaum und enthielt auf 100000 Thle. Zink 5 Thle. Blei, 16 Thle. Cadmium und 1,4 Thle. Eisen. Ein elektrolytisches Zink der Technik enthielt 58 Thle. Blei, 39 Thle. Cadmium und

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 144—177; Ber. 28, 1563—1575.

17 Thle. Eisen. Von den Leichtmetallen wurde in einer Probe von Kahlbaum etwas Magnesium gefunden. Um die Leichtmetalle zu erhalten, bringt man Quecksilber in eine Platinschale und nimmt als Lösungselektrode den amalgamirten Zinkstab, als Elektrolyt dient eine verdünnte Ameisensäurelösung. Bei dem Versuche, chemisch reines Zink durch Destillation im Vacuum herzustellen, ergab sich, dafs durch diesen Procefs wohl Eisen zurückgehalten wird, dafs aber Blei und Cadmium in das Destillat übergehen. Dagegen lassen sich diese Substanzen in beträchtlicher Masse durch das Verfahren der fractionirten Krystallisation entfernen. Zu diesem Zwecke läfst man geschmolzenes Zink so weit abkühlen, dafs sich ein Krystallbrei bildet, und saugt diesen an der Luftpumpe durch einen auf 410° erhitzten Glastrichter ab. Die zurückbleibenden Krystalle waren sowohl an Blei als auch an Cadmium ärmer, dagegen reicherte sich das Eisen in den Krystallen an. Dieses Verfahren ist jedoch mit aufserordentlichen Verlusten verknüpft, weshalb die Verfasser die Reinigung auf nassem Wege vorzogen. Eine Reinigung des Zinks durch Krystallisation seiner Salze ist wegen der weitverbreiteten Isomorphie von Cadmiumsalzen mit Zinksalzen wenig aussichtsvoll. Dennoch gelang die Trennung von diesem sehr gut, als eine alkoholische Lösung von Zinksulfat, das mit Cadmiumsulfat nicht isomorph ist, abgekühlt wurde. Die Krystalle waren von Cadmium frei, enthielten aber noch Blei und Eisen. Chemisch läfst sich eine solche Sulfatlösung reinigen, indem man mit Zinkoxyd basisch macht und dann etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. Im Filtrat vom Eisenniederschlag werden Blei und Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt. Weitere Reinigungsmethoden beruhen auf dem Schütteln der Lösung mit Zinkstaub oder flüssigem Zinkamalgam. Um reines Zinkoxyd zu gewinnen, läfst man eine 10 Proc. Zn enthaltende ammoniakalische Nitratlösung in viel siedendes Wasser fliefsen, dabei scheidet sich ein dichter Niederschlag von Zinkoxyd aus, den man durch Glühen von etwas Ammoniumnitrat befreit. Eine sehr kostspielige, aber dennoch, wie Versuche ergaben, nicht unbedingt sichere Reinigungsmethode würde die Ueberführung in Zinkäthyl sein. Bei dem Versuche, elektrolytisch reines Zink abzuscheiden, wurde eine Zinksulfatlösung, die durch Zinkoxyd als Bodenkörper neutral gehalten wurde, mit Platinelektroden von 1 qdm und der Stromstärke 0,1 Amp. elektrolysirt. An der Kathode gelangen die Metalle zur Abscheidung, die durch Zink gefällt werden können, und bei der gewählten elektromotorischen Kraft auch noch Zink. An der Anode schieden sich Bleisuperoxyd und Eisenoxyd ab.

Aus dem filtrirten Elektrolyten wird dann reines Zinksulfat mit Alkohol gefällt. Eine Elektrolyse von Zinksulfat mit einer Stromdichte von 1,5 Amp. pro Quadratdecimeter ergab mit Platinanode und Zinkkathode ein gutes Resultat, indem sich das Zink als dichte krystallinische Masse niederschlug, wofern man nur Sorge trug, durch Zutröpfeln von Ammoniak den gröfsten Theil der Säure abzustumpfen und den Elektrolyten durch einen Luftstrom aufzurühren. Ein zweites Verfahren für die Elektrolyse bestand darin, dafs ein Glastrog durch zwei Seidentaffetdiaphragmen in drei Kammern getheilt wurde, von denen die beiden äufseren die Platinanoden vertical gestellt enthielten, während die Zinkkathode in der mittleren horizontal gestellt wurde. In den Anodenräumen befand sich Zinkoxyd als Bodenkörper, als Elektrolyt diente 40 proc. Zinksulfatlösung. Um die Kathodenflüssigkeit immer schwach sauer zu halten, wurde verbunden mit den Anoden ein kleines Platinblech in der Kathodenkammer angebracht. Die Stromdichte war dieselbe wie oben. Das Zinkoxyd wurde in der Kammer mittelst einer sinnreichen Rührvorrichtung im Anodenraume herumgewirbelt. Man ist so im Stande, sehr leicht mit einer geringen Menge Zinksulfat grofse Mengen Zink aus dem Zinkoxyd abzuscheiden. Während das galvanoplastische Zink unlöslich in verdünnten Säuren ist, löst sich dies elektrolytische Zink stürmisch auf. Der Grund ist in der allerdings sehr kleinen Menge vorhandenen Platins (weniger als 1 mg in 80 g) zurückzuführen. Eine Raffinirung des Zinks im elektrolytischen Bade ist mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft und geht einigermafsen nur mit schon ziemlich reinen Zinksorten. Verwendet man nichtamalgamirte Elektroden, so mufs man Diaphragmen anwenden, da sonst die von der Anode abfallenden Massen den Elektrolyten verunreinigen. Auch ist der Niederschlag an der Kathode schwammig, was auf einen geringen Gehalt an Oxyd zurückzuführen ist, da Oxydantien, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Zinknitrat, die Schwammbildung befördern. Die Bildung des Schwammes wird natürlich auch durch die verunreinigenden Metalle befördert, die elektromotorisch die Oxydation des Zinks bewirken. Besonders Arsen wirkt in dieser Beziehung sehr schädlich. Dagegen scheidet sich aus deutlich sauren Lösungen nie Zinkschwamm ab. Ein guter Indicator dafür, dafs Zinksulfat freie Säure enthält, wurde in dem Kongoroth gefunden. Uebrigens genügt schon ein Säuregehalt von 0,02 Proc., wenn nur die Stromdichte nicht unter 1 Amp. pro Quadratdecimeter fällt. Die Verfasser beschreiben dann ausführlich ihr Verfahren zur Raffinirung. Dickere Schichten als 2 mm

konnten nicht erreicht werden. Es trat dann poröses Zink auf und die Kathode wurde ausgewechselt. Bei diesem Verfahren wurden aus einem Zink, welches auf 50 g 50 mg Verunreinigungen enthielt, 49 mg entfernt. Im Uebrigen erwies sich das schwammige Zink als reiner als das compacte. Das schwammige Zink wurde zusammengeschmolzen, die geringe Menge Oxyd durch Zusatz von etwas Salmiak als Chlorzink verflüchtigt und das flüssige Zink durch Asbest filtrirt und gekörnt. Um dieses Product noch weiter zu reinigen, wurde es in einem schwer schmelzbaren Kolben verflüssigt und evacuirt. Dann wurde die Röhre zugeschmolzen und nun das Zink destillirt. Die schönen sechsseitigen Tafeln und Säulen behielten an der Luft ihren Metallglanz und waren qualitativ und quantitativ, soweit die Empfindlichkeit der Reagentien erlaubt, frei von anderen Elementen. *Mr.*

Robert Biewend. Verfahren zum Verhütten geschwefelter Zinkerze[1]). — Die ungerösteten geschwefelten Zinkerze werden zugleich mit Brennstoff und eisenhaltigen Zuschlägen (Eisenoxyderzen) im Schachtofen niedergeschmolzen, wobei das Schwefelzink durch die im Schachtofen zu Eisenschwamm reducirten Eisenerze unter Bildung von Schwefeleisen zerlegt und die gebildeten Zinkdämpfe in Condensatoren zu metallischem Zink verdichtet werden. Das entstandene Schwefeleisen wird als Stein gewonnen und in Kilns geröstet, wobei die entstehende schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation dient, der geröstete Stein aber in den Schachtofenbetrieb zurückwandert. *Op.*

J. Brock, A. E. Wareing und F. Hurter. Verbesserung in der Benutzung von Zinkblende zur Darstellung von metallischem Zink und Schwefel und zur Zersetzung von Kochsalz für die Fabrikation von Natron und Chlor[2]). — Das Zink wird geröstet, das Schwefeldioxyd wird wie gewöhnlich in Schwefelsäure verwandelt und mit dieser wird Leblancsoda bereitet. Aus den Rückständen wird der Schwefel nach bekannten Verfahren wieder gewonnen. Die Salzsäure dient als Gas oder in Lösung zur Auflösung des im Röstgut enthaltenen Zinkoxyds. Die concentrirte, circulirende Lösung von Zinkchlorid wird zwischen Kohleanoden und Eisen- oder Zinkkathoden elektrolysirt, wobei die Lösung von der Kathode zur Anode fliefst. Das Chlor wird wie gewöhnlich verwerthet, das Zink wird umgeschmolzen. Sobald die Lösung nur noch 10 bis 30 Proc. ihres ursprünglichen Zinkgehaltes besitzt,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81358. — [2]) Engl. Pat. Nr. 22828; Chem. Soc. Ind. J. 14, 968.

wird sie mit frischer Salzsäure versetzt und von Neuem zur Auslaugung des Röstgutes verwandt, oder es wird aus ihr das Zinkoxyd durch Kalk niedergeschlagen und von frischer Säure gelöst.
Op.

Otto Lindemann. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink [1]). — Zur Gewinnung eines compacten Zinkniederschlages wird dem Elektrolyten (Zinkvitriol) Schwefelzink in suspendirtem Zustande beigemengt. *Op.*

J. Brock, A. E. Wareing und F. Hurter. Reinigung von Zinkchloridlösung für elektrolytische Zwecke [2]). — Enthält eine der Elektrolyse unterworfene Zinkchloridlösung Zinksulfat, so wird die Kohleanode durch die gleichzeitige Entwickelung von Chlor und Sauerstoff leicht zerstört. Man fällt deshalb die Schwefelsäure durch $CaCl_2$, $SrCl_2$ oder $BaCl_2$. — Um Eisen oder Blei aus der Zinkchloridlösung zu entfernen, fällt man die Metalle als Oxyde durch Zusatz überschüssigen Zinkoxyds. Eisenchlorür mufs durch Einleiten von Luft oder Chlor vorher oxydirt werden. *Op.*

Parker Cogswell Choate. Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege [3]). — Die unreinen Zinksalzlösungen werden vor der elektrolytischen Abscheidung der Einwirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt, durch welchen die leichter als Zink fällbaren Unreinigkeiten an der Kathode abgeschieden werden. Gleichzeitig hiermit wird die durch die elektrolytische Zersetzung frei werdende Säure durch einen von seinen flüchtigen Bestandtheilen befreiten oxydirten Zinkstaubzusatz abgestumpft. *Op.*

Karl Richter. Ueber die galvanische Verzinkung von Eisenwaaren [4]). — Verfasser beschreibt die galvanische Verzinkung, sowie sie den Bedürfnissen der Technik angepafst werden mufs. Die früher vorgeschlagenen Cyanidbäder sind aus sanitären Gründen ausgeschlossen. Als Elektrolyten verwendet Verfasser eine möglichst neutrale Lösung von Zinksulfat der Dichte 1,2. Um Schwamm- oder Fleckenbildung zu vermeiden, müssen ziemlich hohe Stromdichten von mindestens 200 bis 700 Amp. pro Quadratmeter in Anwendung gebracht werden. Der schwierigste Punkt bei der galvanischen Verzinkung ist die Erzielung eines gleichmäfsigen Ueberzuges. Verfasser beschreibt die dahin zielenden Versuche — Anpassung der Anoden an die Form des zu verzinkenden Gegenstandes, Elektrolyse in Bewegung u. s. w. —

---

[1]) D. R.-P. Nr. 81640. — [2]) Engl. Pat. Nr. 22826 u. 22827; Chem. Soc. Ind. J. 14, 974. — [3]) D. R.-P. Nr. 80032. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 79—82 u. 98—103.

ausführlich. Diesen technischen Details sind eine Reihe von Abbildungen beigegeben. Wichtig ist noch, die Eisenwaaren durch vorhergehendes Kochen mit Soda zu entfetten. Dann werden die Gegenstände mit Schwefelsäure von 7,5° B. gebeizt oder man scheuert die Oberflächen aufserdem in Trommeln mit Quarzsand oder mit dem Sandstrahlgebläse rein. Dann erfolgt Abbrausen der Gegenstände mit einer Lösung von 0,2 Proc. Ammoniak. Dann kommt der Gegenstand in das Verzinkungsbad. *Mr.*

The Cowper-Coles Galvanising Syndicate Ltd. und S. O. Cowper-Coles. Verbesserungen in der Darstellung von verzinktem Draht und anderen verzinkten Metallgegenständen [1]). — Man verzinkt den Draht elektrolytisch durch einen Strom von 100 Amp. auf den Quadratfufs in einem Bade, in welchem Zinkstaub suspendirt erhalten wird. Der Zinküberzug ist genügend dicht, aber matt und wird dadurch glänzend gemacht, dafs man den Draht durch eine Legirung von 50 Thln. Zinn, 25 Thln. Blei und 25 Thln. Cadmium oder eine andere, leichter als Zinn schmelzende Legirung und darauf durch Asbest oder ein anderes Polirmittel zieht. Man kann auch den Draht aus dem elektrolytischen Bade in ein Bad bringen, in welchem sich ein Niederschlag von Zinkoxyd in den Poren des Metalls absetzt oder in welchem sich ein gegen Zink elektropositives Metall, z. B. Cadmium, befindet. Auch durch Behandlung mit Wasserglas kann man den verzinkten Gegenständen Glasur geben. *Op.*

S. O. Cowper-Coles u. B. W. Walker. Schutz von Metallgegenständen gegen Corrosion [2]). — Auf eisernen und anderen Gegenständen wird ein dünner Zinküberzug elektrolytisch niedergeschlagen, darüber kommt eine Schicht der öligen Substanz und darauf eine Farbe. Verfasser beschreibt die Einzelheiten der Herstellung des elektrolytischen Ueberzugs. *Op.*

Friedrich Wilhelm Koffler. Verfahren zum Entfernen des überschüssigen Zinks von verzinkten Gegenständen [3]). — Die mit einem Zinküberzug versehenen Gegenstände werden in einem heizbaren, mit scharfrandigen Körnern (Glas, Sand, Stahl, Eisen) angefüllten Behälter in Gegenwart von Luft hin und her bewegt. Hierdurch wird das überschüssige Zink abgescheuert und durch die Luft sofort zu Zinkasche oxydirt. *Op.*

Heinrich Wächter. Anwendung alkalischer Zink- oder

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 19797; Chem. Soc. Ind. J. 14, 1048. — [2]) Engl. Pat. Nr. 22203; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1067. — [3]) D. R.-P. Nr. 81405.

Zinnlösung als Waschmittel[1]). — Zur Herstellung dieses feinpulverigen Waschmittels kocht man 1 kg roher Soda mit 300 g ungelöschtem Kalk und 1 Liter Wasser, fügt zu der entstandenen Natronlauge 300 g Fette oder Oele und darauf 100 g zerkleinertes Zink oder Zinn hinzu, und sobald die durch Einwirkung der Alkalilauge auf die Metalle auftretende Entwickelung von Wasserstoffgas nachläfst, $^1/_2$ kg 8- bis 9 proc. Chlorwasser und giefst von dem überschüssigen Metall ab. Das Product erstarrt innerhalb acht Tagen und zerfällt dann zu einer feinpulverigen Masse. Durch die Verbindung des Aetzalkalis mit dem Metalloxyd soll seine Aetzwirkung beim Waschen abgestumpft werden. *Op.*

C. E. Linebarger. Ueber die Reaction zwischen Zinksulfat und Kaliumhydroxyd[2]). — Die Fällung von Zinkhydroxyd aus der Lösung des Sulfates durch Kaliumhydroxyd und die Lösung des gefällten Hydroxydes durch Kali erfolgt nicht nach den gewöhnlichen Gleichungen $ZnSO_4 + 2\,KOH = Zn(OH)_2 + K_2SO_4$ und $Zn(OH)_2 + 2\,KOH = ZnO_2K_2 + 2\,H_2O$; die Gröfse der Zusätze von Alkali sind von der Verdünnung und der Temperatur abhängig. Eine Reihe von Versuchen wurde durch Fällung einer Lösung von 0,4 Proc. wasserfreiem Zinksulfat durch wechselnde Mengen Kaliumhydroxyd ausgeführt. Die Resultate sind aus beistehender Tabelle ersichtlich:

Mol. KOH auf 1 Mol. $ZnSO_4$	0,25	0,50	1,00	1,62	2,00	3,00	5,00	7,00	13,20
Proc. ZnO im Niederschlage	17,11	35,10	68,08	100,00	98,49	96,79	89,76	68,87	0,00

Cr.

R. Alberti. Verfahren zur Herstellung weifser Deckfarbe[3]). — Gemahlener Zinkvitriol wird mit der äquivalenten Menge kohlensaurem Kalk (Kreide) oder kohlensaurem Witherit innigst gemischt und dieses Gemisch in geeigneten Oefen mehrere Stunden einer mäfsigen Glühhitze ausgesetzt. Die gesammte Masse schmilzt zunächst in dem Krystallwasser, wodurch eine aufserordentlich feine Vertheilung und Mischung der Körper stattfindet. Bei stärkerer Erwärmung bläht sich die Masse unter Verflüchtigung des Krystallwassers auf und zersetzt sich bei fortgesetztem mäfsigen Glühen unter gleichzeitigem Fortgange der Kohlensäure allmählich zu Zinkoxyd und schwefelsaurem Kalk bezw. schwefelsaurem Baryt. Die durch Glühen erhaltene Masse wird nach dem Erkalten gemahlen. — Die so erhaltenen Farben eignen sich als Ersatz für Blei- und Zinkfarben, Lithopone und Sulfopone. *Op.*

[1]) D. R.-P. Nr. 81070. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 358. — [3]) D. R.-P. Nr. 80751.

F. Louis Perrot. Dissociation des Chlorzinks durch Wasser[1]. — Während man dem durch hydrolytische Spaltung erhaltenen Oxychlorid gewöhnlich bisher die Formel $ZnCl_2 . 9 ZnO + n . H_2O$ zuschrieb, erhielt Verfasser ein Oxychlorid, das erst im Vacuum und dann über Schwefelsäure bei 38° getrocknet, der Formel $ZnCl_2 . 5 ZnO + 6 H_2O$ ziemlich gut entsprach, während André für sein nur im Vacuum getrocknetes Präparat die Formel $ZnCl_2 5 ZnO . 8 H_2O$ gefunden hat. Verfasser hat ferner gefunden, dafs die Reaction sehr schnell einem Gleichgewicht zustrebt. Dieses ist erreicht, wenn auf 1 Mol. $ZnCl_2$ etwa 75 Mol. H_2O hinzugesetzt werden. Dann beträgt die Menge des Oxychlorids 3,25 Proc. vom angewendeten Chlorzink. *Mr.*

A. Villiers. Einflufs der Temperatur auf die Umwandlung des amorphen Zinksulfids[2]. — Wird eine alkalische Lösung von Zinkoxyd, welche nur sehr wenig überschüssiges Alkali enthält, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gefällt, indem man die Wiederlösung des Zinksulfids vermeidet, und wird dann das Sulfid mit der Flüssigkeit ca. eine Minute im Wasserbade auf 70 bis 100° erhitzt, so verliert das Zinksulfid seine Löslichkeit in Schwefelwasserstoff und wird krystallinisch. Diese Umwandlung ist nicht absolut augenblicklich. Unterhalb der genannten Umwandlungstemperatur verlangsamt sich die Umwandlung sehr schnell; bei 10 bis 15° hört sie auf. Die Umwandlungstemperatur ist von der Beschaffenheit des Mediums sehr abhängig; je nach der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Lösung kann sie nahe 0° oder über 100° sein. *Cr.*

A. Villiers. Ueber den Einflufs, den in Lösung befindliche Bestandtheile auf die Umwandlung des amorphen Schwefelzinks ausüben[3]. — Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Umwandlung des amorphen, mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung gefällten Schwefelzinks vollzieht, und die Umwandlungstemperatur hängen von verschiedenen Umständen ab. — Erstens ist die Verdünnung von Bedeutung; das Zinksulfid wandelt sich langsamer um und die Umwandlungstemperatur liegt um so höher, je verdünnter die Lösungen sind, vorausgesetzt, dafs die Alkalinität so schwach als möglich ist. Zweitens übt die Menge des freien Alkalis einen Einflufs; bei geringer, stetiger Zunahme des Alkalis erhöht sich die Umwandlungstemperatur sehr rasch und steigt über 100°, wenn der Ueberschufs an Alkali bedeutender

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 975—979. — [2]) Compt. rend. 120, 149—151. — [3]) Daselbst, S. 188—190; auch in Bull. soc. chim. [3] 13, 317—321.

wird. Drittens ist auch die Gegenwart fremder Salze von Bedeutung, indem gelöste Salze, namentlich Alkali- und Ammoniumsalze, ähnlich wie hohe Concentration der Flüssigkeit wirken. Eine alkalische Lösung von Zinkoxyd, welche in der Kälte amorphes Zinksulfid liefert, giebt nach Zusatz einer grofsen Menge von Chlorammonium krystallinisches Zinksulfid. Auch der Einflufs des Auswaschens wird näher besprochen. *Cr.*

J. Knobloch. Darstellung von reinem Zinksulfat aus rohem Zinksulfat [1]). — Um magnesiumfreien Zinkvitriol zu erhalten, versetzt Verfasser die rohe Vitriollösung mit Zinkfluorid, wodurch Kalk und Magnesium gefällt werden. Etwaigen Ueberschufs des Reagens entfernt man mit Gypslösung. Dann versetzt man die filtrirte Lösung mit aufgeschlemmtem Zinkoxyd und läfst unter öfterem Umrühren längere Zeit stehen, filtrirt, säuert schwach mit Schwefelsäure an und dampft zur Krystallisation. Das Zinkfluorid bereitete sich Verfasser folgendermafsen. Flufsspath wurde mit Pottasche aufgeschlossen und dann ausgelaugt und diese Lösung mit einer Zinkvitriollösung versetzt. Das gefällte Zinkfluorid wird filtrirt, abgeprefst und wie oben verwendet. *Mr.*

Ed. von Raumer. Ueber die Schädlichkeit des Zinkvitriols für Fischwasser [2]). — Eine Wasservergiftung durch Zinkvitriol kann in der Nähe von Erzgruben und Hüttenwerken, aber auch durch die Abgänge von Sulfitcellulosefabriken, welche zinkhaltige Pyrite verarbeiten, verursacht werden. Da die wenigen Angaben über die Schädlichkeit des Zinks für Fische sehr schwanken, hat Verfasser eigene Versuche angestellt. Weifsfische von je 250 g Körpergewicht wurden in Lösungen von 0,5 g (= 0,2805 wasserfreiem) Zinksulfat in 10 Liter Wasser gebracht. Die Fische wurden bald unruhig, schwammen nach einer Stunde matt umher, lagen nach einer weiteren Viertelstunde auf dem Rücken und verendeten, obwohl sie wieder in frisches Wasser gebracht wurden. Bei einem zweiten Versuche wurden Weifsfische von je 100 g Gewicht in eine halb so starke Zinksulfatlösung gesetzt. Nach anderthalb Stunden waren dieselben noch munter, nach zwei Stunden schwammen sie auf der Seite und eine halbe Stunde später waren sie verendet. Zinksulfat ist demnach ein auch in sehr verdünnter Lösung heftig wirkendes Fischgift. *Smdt.*

C. Paderi. Ueber die physiologische Wirkung des Cadmiums [3]). — Das Cadmium ist auch von pharmakologischer Seite mit dem

---

[1]) Pharm. Zeitg. 40, 472—473. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 2, 17. — [3]) Arch. di farmacologia 3, I, 1—27; Chem. Centr. 66, I, 794 (Ref.).

Zink und dem Quecksilber verwandt; es wirkt vorwiegend lähmend auf das Centralnervensystem und diese Lähmung hat, wie die durch Chloroform hervorgebrachte, einen centrifugalen Verlauf. Das Muskelsystem wird zuletzt von Cadmium beeinflufst; auf das Herz wirkt es sowohl durch die Lähmung der Nervencentren wie auch des Herzmuskels. Das Cadmium hat antiseptische Eigenschaften. *Cr.*

Blei.

W. Borchers. — Elektrolytische Scheidung leicht schmelzbarer Metalllegirungen [1]). — Es ist bekannt, dafs eine Reihe von Metallen aus wässeriger Lösung nur schwierig in zusammenhängenden dichten Massen elektrolytisch abzuscheiden sind; aus diesem Grunde hat die elektrolytische Zinkgewinnung und Bleiraffination nur langsame Fortschritte gemacht. Für solche Metalle können die erwähnten Schwierigkeiten unter Umständen durch Benutzung geschmolzener, wasserfreier Elektrolyte leicht gehoben werden. Verfasser zieht zur Begründung für diese Behauptung zunächst die elektrolytische Bleiraffination heran, mit welcher er die günstigsten Resultate erzielt hat. Bei dem Aufarbeiten von wismuthhaltigen Glätten mufste bei der bisherigen Arbeitsweise für ein ziemlich unbedeutendes Resultat ein ganz unverhältnifsmäfsiger Arbeits- und Brennstoffaufwand gemacht werden; unter Berücksichtigung der Wärmetönungen der Blei- und Wismuthverbindungen war es von vornherein wahrscheinlich, dafs mit einem geeigneten Apparate und einem nicht zu schwer schmelzbaren Elektrolyten die elektrolytische Bearbeitung nicht nur möglich sein würde, sondern auch Vortheile bieten würde. Es ist dem Verfasser gelungen, durch eine besondere, in der Originalabhandlung näher beschriebene Construction und Arbeitsweise die Schwierigkeiten zu überwinden. Bei Stromdichten nicht über 1000 Amp. pro Quadratmeter beträgt die erforderliche Spannung ca. 0,5 Volt, so dafs pro Pferdekraft und Stunde annähernd 4,5 kg Blei abgeschieden werden können. Der von Borchers construirte Apparat eignet sich auch für die Anreicherung von Silber in armen Werkbleien, sowie für die Scheidung anderer leicht schmelzbarer Hütten- und Abfallproducte. *Cr.*

W. Borchers. Die Verarbeitung zinkhaltiger Bleiglanze [2]). — Der Verfasser hatte vorausgesagt, dafs für die schwer zu ver-

---

[1]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894, S. 13. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 277—278.

arbeitenden silber- und zinkhaltigen Bleiglanze von Neu-Südwales und Colorado nur ein dem Freiberger nachgebildetes Verfahren nach vorhergegangener Aufbereitung Erfolg versprechen könne. Dieses setzt sich zusammen aus 1. einem oxydirenden Rösten, 2. Ueberführen noch vorhandenen Zinkoxydes durch Schwefelsäure oder Schwefeldioxyd und Luft in Sulfat, 3. Auslaugen des Zinksulfates, 4. Verarbeiten der Zinksulfatlösung auf Vitriol oder metallisches Zink, 5. Verarbeitung des Laugereirückstandes auf Werkblei, 6. Entsilberung des Werkbleies. Der Verfasser sieht zu seiner Genugthuung, dafs dieser Vorschlag durch Gründung mehrerer Gesellschaften in die Praxis übertragen worden ist. *Ltm.*

Robert C. Schüpphans. Die Verarbeitung zinkhaltiger Bleiglanze[1]). — Der Verfasser meint, dafs das von Borchers (siehe das vorhergehende Referat) vorgeschlagene Verfahren zur Verarbeitung zinkhaltiger Bleiglanze an der Schwerlöslichkeit des Zinksulfates scheitern werde, wie diesbezügliche in Amerika vorgenommene Versuche gezeigt hätten. Er giebt einem Verfahren von Lungwitz den Vorzug, welches darauf beruht, durch hohe Windspannung (3 Atm.) im Bleihochofen ein Verdampfen des Zinks bei seiner Reduction zu vermeiden. Gleichzeitig wird dann durch Gegenwart des Zinks im Blei eine Raffination des letzteren bewirkt, weil beim Abkühlen Zink und Silber sich abscheiden. Aufserdem soll auch die Bildung von Flugstaub vermieden werden. In einem Nachworte verhält sich Borchers noch abwartend zu diesen Ausführungen, da er erst das noch neue Lungwitz'sche Verfahren durch längere Prüfung in der Praxis erprobt sehen will. *Ltm.*

Peter Hart. Ueber die Behandlung von Zinkerzen und complexen, zinkhaltigen Erzen[2]). — Der Verfasser weist darauf hin, dafs namentlich arme Zinkblende durch Röstung schwer vollkommen zu entschwefeln ist, und dafs namentlich die zuletzt entweichenden Mengen schwefliger Säure so mit Luft verdünnt sind, dafs sie, zur Schwefelsäurefabrikation ungeeignet, durch den Schornstein in die Luft gelangen und die Nachbarschaft der Fabrik verwüsten. Der Verfasser hat nun ein Verfahren zur directen Ueberführung der Erze in Zinksulfat ausgearbeitet. Das fein gepulverte Erz wird mit Schwefelsäure in Pfannen erhitzt, wobei sich Schwefeldioxyd entwickelt. Die Entwickelung dieses Gases

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 347—348. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 544—546.

wird noch stärker, wenn die festgewordene Masse dann auf einer Herdsohle bis schliefslich zur dunklen Rothgluth unter Luftzutritt erhitzt wird, wobei auch der zunächst ausgeschiedene Schwefel mit verbrennt. Der Rückstand wird dann mit heifsem Wasser ausgelaugt, und die geklärte Lauge mit wenig metallischem Zink behandelt zur Ausscheidung von etwas Kupfer und Cadmium. Beim Abkühlen der concentrirten Lauge scheiden sich dann reine Zinksulfatkrystalle ab. Von Parnell ist ein Procefs vorgeschlagen worden, welcher darin besteht, zunächst die Zinkblende zu rösten, dann das entstandene Zinkoxyd mit Schwefelsäure zu behandeln und die gebildete Lösung von Zinksulfat nach dem Eindampfen mit neuen Mengen von Blende zur Rothgluth zu erhitzen, wodurch Zinkoxyd und Schwefeldioxyd entsteht. Um das hierbei nöthige Rösten zu umgehen, hat der Verfasser diesen und seinen eben beschriebenen Procefs vereinigt, indem er zunächst das Zink aus der Blende als Sulfat ausbringt und dieses dann mit neuen Mengen Erz nach Parnell erhitzt. Der Hauptvortheil dieses Verfahrens besteht in der Gewinnung hochconcentrirten Schwefeldioxyds auch bei Verarbeitung sehr armer Zinkblende. *Ltm.*

E. A. Ashcroft. Ein verbesserter Weg zur Behandlung schwer verhüttbarer Erze und Apparate hierfür [1]). — Die Erze werden erst durch Rösten oder Calciniren oxydirt, darauf ausgelaugt und die erhaltenen Lösungen elektrolysirt. Das Rösten geschieht nach bekannter Art in einem beliebigen Ofen. Das Auslaugen erfolgt durch Ferrichloridlösung bei Erzen, die reich an Zink und arm an Blei sind, oder durch Ferrisulfat combinirt mit dem Schmelzprocefs bei bleireichen und zinkarmen Erzen. Die erhaltenen Lösungen werden zuerst mit Eisenanoden elektrolysirt, wobei für das ausgeschiedene Zink Eisen als Ferrosalz in Lösung geht, und darauf mit unlöslichen Anoden, wobei das Ferrosalz zu Ferrisalz oxydirt wird; die Lösungen werden hierauf erhitzt und zur Auslaugung neuer Mengen der oxydirten Erze verwandt. *Op.*

M. A. J. Roux und J. M. A. Desmazures. Verfahren zur Verarbeitung von Blende [2]). — Um aus Zinkblende mit Silber-Blei-Gehalt sämmtliche Metalle zu gewinnen, wird die pulverisirte Blende mit Bleiglätte vermischt, in Retorten unter Ausschlufs der Luft geschmolzen und das hierbei sich abscheidende silberhaltige Blei abgestochen. Zu dem zinkhaltigen Rückstande wird ein

[1]) Engl. Pat. Nr. 13850; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 957. — [2]) D. R.-P. Nr. 82099.

Flufsmittel (z. B. Hochofenschlacke) zugesetzt und sodann erhitzte Luft, Dampf oder ein anderes oxydirendes Gas in die geschmolzene Masse eingeblasen. Hierdurch scheidet sich das Zink als Zinkoxyd ab und kann, da es auf dem Rückstande schwimmt, leicht entfernt und beliebig weiter verarbeitet werden. *Op.*

Emmens Zink Company. Verfahren zur Ausscheidung des Zinksulfids aus zink- und silberhaltigem Bleiglanz [1]). — Das zerkleinerte Erz wird durch Rösten zum gröfsten Theil in Oxyd und Sulfat übergeführt und dann mit einer verdünnten Ferrosulfatlösung, zum Zweck Silbersulfat zu Silber zu reduciren, behandelt. Hierauf wird mit einer Lösung von Ferrisulfat mit geringem Ferrosulfatzusatz das Zinkoxyd und Zinksulfid in lösliches Zinksulfat verwandelt. Schliefslich wird die Masse nochmals mit einer verdünnten Ferrosulfatlösung, welche sämmtliche Flüssigkeit der zweiten Lauge auswaschen soll, ausgelaugt. *Op.*

Richard Lorenz. Versuche zur Begründung eines gemeinsamen elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens [2]). — Da sehr mühsame Aufbereitungsprocesse nöthig sind, um Erze, welche Zink und Blei enthalten, für die jetzt üblichen Blei- und Zinkgewinnungsmethoden geeignet zu machen, andererseits sich der elektrolytischen Gewinnung dieser Metalle aus wässerigen Lösungen grofse Schwierigkeiten entgegenstellten, hat der Verfasser ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Zink und Blei in einem Processe aus den geschmolzenen Chloriden ausgearbeitet. Zu dem Zwecke hat er die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride erst einzeln studirt und bemerkenswerthe Resultate zu Tage gefördert. Da das specifische Gewicht des geschmolzenen Zinks bedeutend höher ist als das des geschmolzenen Chlorzinks, so sinkt das reducirte Metall geschmolzen auf den Boden des Gefäfses, in welchem die Elektrolyse ausgeführt wird. Da das Chlorzink aber das stärkste wasseranziehende Mittel, stärker als selbst Phosphorpentoxyd ist, und da bei Gegenwart von Feuchtigkeit, wie es z. B. in einem offenen Tiegel der Fall ist, keine Spur von Metall, sondern nur basisches Chlorzink gewonnen wird, so mufs die Elektrolyse in einem V-förmigen Gefäfse unter Verwendung von Kohleelektroden vorgenommen werden. Aber auch trotz sorgfältiger vorheriger Entwässerung des Chlorzinks tritt doch zunächst an beiden Elektroden heftige Gasentwickelung auf, bis schliefslich an der Anode nur noch sich Chlor

---

[1]) D. R.-P. Nr. 78159. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 318—337; Zeitschrift anorg. Chem. 10, 78—116.

entwickelt. An der Kathode wird zunächst unreines Zink, z. B. gemengt mit Blei, Silber u. s. w. abgeschieden, später aber chemisch reines Zink. Die Elektrolyse des Bleichlorides geht unter Anwendung des gleichen Apparates wie beim Chlorzink glatt und ohne Schwierigkeit von statten. Auch hier sinkt das geschmolzene Blei zu Boden. Die Elektrolyse des Cadmiumchlorids gestaltet sich ebenso wie die der vorher besprochenen Chloride, mit dem Unterschiede, dafs sich ein Theil des Metalles in äufserst feiner Vertheilung vielleicht in Folge des niedrigen Siedepunktes desselben ausscheidet. Silber und Kupfer lassen sich wohl auch elektrolytisch aus den entsprechenden geschmolzenen Chloriden ausbringen, aber entsprechend dem hohen Schmelzpunkte dieser Metalle nicht im geschmolzenen Zustande. Beide Metalle werden aber zuerst ausgeschieden, wenn ihre Chloride gemengt mit denen des Bleies oder Zinks elektrolysirt werden, namentlich dann, wenn man eine geringe Menge des betreffenden Metalles auf den Boden des Gefäfses bringt, und zwar als geschmolzene Legirung. Demgemäfs gestaltet sich auch die Elektrolyse eines Gemenges der Chloride von Silber, Blei und Zink so, dafs sich zunächst ein sehr silberreiches, dann ein bleireiches Metall, endlich reines Zink ausscheidet. Noch bessere Resultate erhielt aber der Verfasser, wenn er von vornherein dem Bade etwas Blei oder Zink zusetzte, da dann der Elektrolyse ein Cementationsprocefs vorausgeht, indem das zugesetzte Metall Silber und Kupfer aufnimmt und dann die nachfolgende Elektrolyse schon bedeutend reinere Metalle ausbringt. Betreffs der Zersetzungsspannungen, welche der Verfasser ausführlich mittheilt, sei nur erwähnt, dafs dieselben während der Elektrolyse bedeutend abfallen und beim Chlorblei geringer sind als beim Chlorzink. Weitere Versuche zeigten sodann, dafs eine Badspannung von 0,9 Volt genügt, um Zink nach der beschriebenen Methode zu gewinnen. Um nun die Erze für die elektrolytische Metallgewinnung vorzubereiten, werden dieselben nach der Röstung, wenn sie hauptsächlich Zink enthalten, mit Salzsäure ausgelaugt, welche aus dem durch die nachfolgende Elektrolyse der Chloride gewonnenen Chlor durch Ueberleiten desselben mit Wasserdampf über glühenden Koks gewonnen wurde. Das Chlor macht somit einen Kreisprocefs durch. Sind die Erze wesentlich Bleierze, so geschieht die Laugung mit Essigsäure. Aus der essigsauren Lösung werden dann durch HCl die Chloride vom Blei und Silber gerade gefällt, während die zinkhaltige Essigsäure so lange von Neuem zur Laugung benutzt wird, bis sie mit Zink gesättigt ist. Dann wird durch HCl das Zinkacetat in Chlorid

übergeführt und die Essigsäure abdestillirt. Der zur Elektrolyse benutzte Ofen besteht aus einem schiefliegenden Cylinder, welcher an seinem unteren Theile sich verjüngt zur Aufnahme des geschmolzenen Metalles, oben einen mit Abzugscanal für das Chlor versehenen Deckel trägt, durch welchen gasdicht vier symmetrisch vertheilte Kohleelektroden geführt sind, von denen die oberen zwei als Kathoden, die unteren als Anoden benutzt werden, so dafs Metall und Chlor nicht mit einander in Berührung kommen.

Ltm.

Richard Ottokar Lorenz. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink und Blei auf elektrolytischem Wege[1]). — Um aus Materialien, welche Blei und Zink enthalten, beide Metalle getrennt von einander zu gewinnen, werden dieselben durch Auslaugen mit verdünnter Essigsäure, Einleiten von Salzsäuregas und Verdampfen der Lösung in wasserfreie Chloride übergeführt, welche, event. unter Zusatz von geeigneten Flufsmitteln (Kochsalz, Flufsspath u. dergl.), der schmelzflüssigen Elektrolyse unterworfen werden. Hierbei werden durch Regelung der Stromspannung die beiden Metalle in der Weise getrennt gewonnen, dafs zunächst bei 0,4 bis 0,5 Volt Spannung nur Blei und sodann bei 0,8 bis 1 Volt Spannung auch das nunmehr bleifreie Zink abgeschieden wird. Der elektrolytische Apparat besteht aus der schräg angeordneten, von Heizgasen umspülten Eisenretorte, die ein Futter aus eisenfreiem Thon, Kaolin oder dergleichen besitzt. Im Deckel sind luftdicht Kohleelektroden eingelassen. Seitlich ist ein Abzugsrohr für die durch die Elektrolyse erzeugten Gase angebracht. Durch ein Rohr findet die Beschickung statt, während die abgeschiedenen Metalle am unteren Ende der Retorte abgestochen werden. *Op.*

Alice Macdonald. Verfahren zur Gewinnung von metallischem Blei und Bleisulfat durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in geschmolzenes Bleisulfid[2]). — Bei dem Verfahren, Bleisulfid im Converter durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff in Blei und Bleisulfat zu verwandeln, bilden sich angeblich stets gewisse Mengen einer Verbindung PbS_2O_2 nach der Formel $2PbS + O_2 = Pb + PbS_2O_2$, welche dampfförmig ist und deshalb bisher zum gröfsten Theil verloren ging. — Diese Verbindung wird in einer besonderen Kammer aufgefangen, in welche Luft oder Sauerstoff eingeblasen wird. Dadurch erfolgt eine Zersetzung derselben nach der Formel $PbS_2O_2 + 4O = PbSO_4 + SO_2$. Das

[1]) D. R.-P. Nr. 82125. — [2]) D. R.-P. Nr. 80600.

gewonnene Bleisulfat enthält Spuren von Bleisulfid, welche durch Erhitzen des Bleisulfates bei Luftzutritt bis zur Rothglühhitze in Sulfat übergeführt werden. *Op.*

T. W. Hoog. Immunität von einigen niederen Lebewesen gegen Bleivergiftung [1]). — In den Schutthalden von Bleiweifs-werken hat der Verfasser Würmer gefunden, deren Darminhalt zu 1,75 bis 2,6 Proc. aus PbO bestand. Das Gewebe derselben hatte 0,009 bis 0,015 Proc. Gehalt an PbO, eine ungeheure Menge, wenn man bedenkt, dafs die gröfste Menge, die in dem Gewebe eines an Bleivergiftung gestorbenen, erwachsenen Menschen gefunden worden ist, nur 0,00053 Proc. beträgt. Dafs die Würmer nicht nur durch in Generationen erworbene Gewöhnung gegen Bleivergiftung immun geworden sind, sondern überhaupt unempfindlich dagegen sind, hat der Verfasser dadurch bewiesen, dafs er frische Würmer in mit Bleiweifs vermischten Boden brachte und dieselben noch nach zwei Monaten lebend fand. Dieselben gingen später wohl nur aus Nahrungsmangel zu Grunde. *Ltm.*

N. Kromer. Ueber die Reaction neutraler Bleisalze mit den Hydraten der Erdalkalien [2]). — Der Verfasser beobachtete, dafs durch längere Einwirkung von Barythydrat auf neutrales Bleiacetat bei 15 bis 20° (für innige Mischung war Sorge getragen worden) in der Hauptsache krystallisirtes rothes Bleioxyd, während durch gleichartige Einwirkung von Strontium- und Calciumhydroxyd fast nur gelbes Bleioxyd entsteht. Das specifische Gewicht des rothen Oxydes bestimmte er zu 8,941 (15°). Er stimmt der Ansicht Geuther's bei, dafs der Farbenunterschied der beiden Bleioxyde auf verschiedene Molekulargröfse derselben zurückzuführen sei. *Ltm.*

Georg Kafsner. Verfahren zur Herstellung von Bleioxyd [3]). — Zur Herstellung von Bleioxyd eignen sich nach vorliegender Erfindung besonders die Orthoplumbate der Erdalkalien. Man erhitzt entweder Bleipulver mit einem Plumbat, z. B. Calciumplumbat, oder setzt letzteres zu geschmolzenem Blei unter gehörigem Durchrühren. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $Ca_2PbO_4 + Pb = 2PbO + 2CaO$. *Op.*

W. A. Priest. Verfahren zur Herstellung einer weifsen Deckfarbe [4]). — Eine gut deckende weifse Mineralfarbe erhält man durch das Zusammenmischen von Bleihydrat mit Baryumsulfat (Schwerspath) unter annähernder Innehaltung des Mengenverhält-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 344. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 34, 534—537. — [3]) D. R.-P. Nr. 82985. — [4]) D. R.-P. Nr. 81038.

nisses, in welchem sich Bleihydrat im Bleiweifs mit Bleicarbonat verbunden findet, also etwa 1 Aequ. Bleihydrat auf 2 Aequ. Bleisulfat. — Zur Herstellung der Farbe kann man fertiges Bleihydrat mit Schwerspathmehl mischen oder das Bleihydrat in Gegenwart des Schwerspathmehles durch Fällung einer Bleisalzlösung darstellen. — Die Farbe wird um so besser, je mehr sich die Mischung dem angegebenen Verhältnifs nähert. *Op.*

W. A. und K. H. C. Wilson und W. H. Priest. Darstellung von Malerfarben[1]. — Eine Beimengung von etwa 1 Thl. amorphem Bleihydrat zu 2 Thln. verschiedener Farbstoffe, wie Baryum- und Calciumsulfat oder -carbonat, Eisenoxyd, Umbra u. s. w. soll deren Deckkraft wesentlich erhöhen. *Op.*

Georg Kafsner. Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien [II][2]. — Schon früher (Arch. Pharm. 232, 375—387) ist von dem Verfasser die Darstellung des Calciumorthoplumbates, $Ca_2PbO_4 + 4H_2O$, und des Calciumdiplumbates, $CaH_2Pb_2O_6$, beschrieben worden. Der Verfasser fand neuerdings, dafs beim längeren Erhitzen des Orthoplumbates auf 240 bis 250° 3 Mol. Wasser abgegeben werden und ein brauner Körper entsteht, welcher freies, durch kohlensäurefreies Wasser ausziehbares Calciumhydrat und zwar in einer Menge von 1 Mol. $Ca(OH)_2$ enthält. Der so durch Wasser gereinigte Körper stellt das Calciummetaplumbat, $CaPbO_3$, dar. Durch höheres Erhitzen (über 500°) des Calciumorthoplumbates bildet sich dagegen unter Wiedervereinigung des zunächst abgespaltenen Calciumhydrates mit dem Metaplumbat, indem erneut Wasserabspaltung eintritt, wasserfreies Orthoplumbat. Auch durch Erhitzen des reinen Metaplumbates für sich entsteht unter Abspaltung von Bleioxyd und Sauerstoff wasserfreies Calciumorthoplumbat. Beim Erhitzen des olivgrünen Calciumdiplumbates auf 310° geht zunächst 1 Mol. Wasser weg, indem sich ein wasserhaltiges Tetraplumbat, $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$, bildet, welches gegen 400° abermals 1 Mol. Wasser abgiebt und in das wasserfreie aschgraubraune Salz, $Ca_2Pb_4O_{10}$, übergeht. Bei noch höherer Temperatur wird dann aufser Wasser auch Sauerstoff entwickelt. *Ltm.*

B. Grützner und M. Höhnel. Zur Kenntnifs der Metaplumbate der Erdalkalien[3]. — Die Verfasser haben dem von Kafsner (vgl. das vorstehende Referat) dargestellten Calciumorthoplumbat durch Behandeln mit Natriumsuperoxyd und Wasser

[1] Engl. Pat. Nr. 17159; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1071. — [2] Arch. Pharm. 233, 501—507. — [3] Daselbst, S. 512—521.

Calcium zu entziehen und dasselbe in ein farbloses Metaplumbat überzuführen vermocht. Nicht stark geglühtes Orthoplumbat läfst sich auch durch Einwirkung von Kalilauge in dasselbe Metaplumbat der Formel $CaPbO_3 + 4H_2O$ überführen. Die Analysen der nach beiden Methoden dargestellten Präparate stimmen allerdings, namentlich was den Blei- und Wassergehalt betrifft, recht schlecht mit den theoretisch berechneten Werthen überein, doch hat dies wohl darin seinen Grund, dafs die Verfasser kein kohlensäurefreies Wasser und Alkali zur Darstellung verwendet haben, wodurch dem Präparat Calciumcarbonat sich beimischte. Man vergleiche übrigens hiermit die interessante Darstellung des wasserfreien Metaplumbates von Kafsner. Durch Behandeln des Calciummetaplumbates mit Silbernitrat haben die Verfasser ein stark mit Silberoxyd verunreinigtes Product (wohl kaum ein basisches Silbersalz, wie die Verfasser annehmen) erhalten, welches aber durch Ausziehen mit der Verunreinigung entsprechenden Mengen Ammoniak in das Metaplumbat des Silbers, Ag_2PbO_3, übergeführt wurde. Ein dem Calciummetaplumbat entsprechendes Baryum- oder Strontiumsalz in reinem Zustande haben die Verfasser nicht zu gewinnen vermocht. *Ltm.*

Julius Marx. Verfahren zur Herstellung von Plumbaten aus geschmolzenem Blei[1]). — Bleisaure alkalische Erden wurden bisher dadurch hergestellt, dafs Bleioxyd, Bleicarbonat und ähnliche Bleiverbindungen mit den betreffenden Erden erhitzt wurden. Dieses Gemisch hat den Nachtheil, dafs es die Wärme schlecht leitet und leicht in gesundheitsschädlicher Weise zerstäubt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man das metallische Blei mit dem Erdalkali unter Luftzutritt. *Op.*

Georg Kafsner. Verfahren zur Herstellung der Erdalkalisalze der Polybleisäuren[2]). — Die Erdalkalisalze von Polybleisäuren, z. B. der Dibleisäure, werden aus den Orthoplumbaten dargestellt, indem man letztere mit Wasser zu einem Brei anreibt und in Druckapparaten auf 150 bis 200° erhitzt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $2Ca_2PbO_4 + 4H_2O = 3Ca(OH)_2 + H_2CaPb_2O_6$. Durch vorsichtiges Erhitzen dieses sauren Kalksalzes entsteht unter Wasserabspaltung das neutrale Salz $CaPb_2O_5$. — Aus den Salzen der Dibleisäure lassen sich die der Tribleisäure herstellen, indem man ihnen einen Theil des Erdalkalis entzieht, und zwar am besten mittelst Essigsäure oder Salpetersäure. Die beschriebenen Salze finden als Oxydationsmittel in

[1]) D. R.-P. Nr. 79454. — [2]) D. R.-P. Nr. 82583.

der Zeugdruckerei, zur Herstellung von Firnifs, von Zündrequisiten u. s. w. Verwendung. *Op.*

Wm. Goebbels. Zur Kenntnifs der Bleidoppelsalze mit organischen Basen[1]). — Eine dunkelgelbe Lösung von Bleitetrachlorid erhielt der Verfasser durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte Suspension von 5 Thln. Bleidichlorid in 100 Thln. rauchender Salzsäure. Mit Hülfe derselben hat er mehrere Doppelsalze gewonnen: Durch Zufügen von 10 g in das salzsaure Salz übergeführtes Picolin zu 300 ccm dieser Lösung entsteht $3 PbCl_4 . 7 C_6H_7NHCl$ als gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher durch Wasser eine braune Lösung giebt, die sich aber bald unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzt. Mit Lutidinchlorhydrat erhielt der Verfasser je nach den Mengenverhältnissen desselben zwei Doppelsalze: $2 PbCl_4 . 5 C_7H_9NHCl$ und $PbCl_4 . 2 C_7H_9NHCl$. Die letzten beiden Verbindungen entsprechen den früher von Classen und Zahorski mit Chinolin und Pyridin dargestellten Bleitetrachloriddoppelsalzen (JB. f. 1893, S. 1780). Auch durch Erhitzen von Bleichlorid mit den Chlorhydraten verschiedener Stickstoffbasen und von Bleibromid und -jodid mit den freien Basen hat der Verfasser einige Doppelverbindungen dargestellt, so $PbCl_2 . C_6H_7NHCl$, $2 PbCl_2 . C_7H_9NHCl$, $PbBr_2C_5H_5N$, $(PbBr_2 . C_5H_5N)_3 + 2 C_5H_5N$, endlich $PbJ_2 . 2 C_9H_9N$. *Ltm.*

H. L. Wells. Ueber einige Jodverbindungen des Bleis mit überschüssigem Jod[2]). — Johnson (Journ. Chem. Soc. 33, 189) erhielt durch Vermischen einer heifsen, concentrirten alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid (KJ_3) mit einer ebensolchen siedenden Lösung von Bleiacetat nach Abfiltriren einer geringen Menge Jodblei beim Abkühlen einen krystallinischen Körper, für den er keine rationelle Formel aufstellen konnte. Der Verfasser hat denselben theils ebenso dargestellt, theils auch durch Eindunsten verdünnterer Lösungen über Schwefelsäure. Es stimmten zwar seine Analysenresultate von zwölf Proben nicht besonders gut überein, wahrscheinlich in Folge Anhaftens von Mutterlauge, da das Salz nur zwischen Fliefspapier abgeprefst wurde, doch glaubt er die Formel $5 Pb(CH_3COO)_2 . 3 KJ . 6 J$ für das Salz annehmen zu müssen, welche von der von Johnson aufgestellten abweicht. Gröger (JB. f. 1892, S. 801) hatte eine Verbindung erhalten, der er die Formel $PbO . PbJ_2 . J_8$ zuschrieb. Der Verfasser hat auch diese und zwar im Gegensatz zu Gröger

[1]) Ber. 28, 792—794. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 304—311; Sill. Am. J. [3] 50, 21—26.

auch in krystallinischem Zustande darstellen können durch Vermischen einer alkoholischen Jodlösung mit einer wässerig-alkoholischen, mit Eisessig versetzten Bleiacetatlösung und nachfolgendem Versetzen mit heifsem Wasser. Die ausgeschiedenen schwarzen Krystalle befreite er von anhaftendem freien Jod durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol und bestimmte die Zusammensetzung dieses krystallisirten wie auch des Gröger-schen Salzes zu $Pb_2J_5(OH)_2$. Ein ähnliches Bromid zu gewinnen, ist dem Verfasser nicht gelungen. *Ltm.*

A. Mosnier. Ueber einige Verbindungen des Bleijodids mit anderen Metall- oder organischen Jodiden [1]). — Der Verfasser erhielt durch Lösen von Jodblei in concentrirten, siedenden Lösungen der entsprechenden Jodide Doppelsalze von folgender Zusammensetzung: $3PbJ_2 . 4NH_4J . 6H_2O$; $3PbJ_2 . 4N(CH_3)_4J$; $3PbJ_2 . 4N(C_2H_5)_4J$; $3PbJ_2 . 4N(C_6H_5)_4J$. Dann $PbJ_2 . 2NaJ . 4H_2O$, dessen Mutterlauge noch ein Salz der Formel $PbJ_2 . 2NaJ . 6H_2O$ ergab, und $PbJ_2 . 2LiJ . 4H_2O$. Die Doppelsalze mit Erdalkalimetalljodiden sind nach der allgemeinen Formel $2PbJ_2 . Me^{II}J_2 . 7H_2O$ zusammengesetzt. *Ltm.*

A. Lodin. Studie über einige eigenthümliche Reactionen des Bleisulfids [2]). — James Hannay hatte die sehr unverständliche Behauptung aufgestellt, dafs beim Rösten des Bleiglanzes im Hochofen ein in der Hitze unzersetzt flüchtiges Thiosulfit, PbS_2O_2, welches sich beim Erkalten in Bleisulfid und schweflige Säure zersetzen sollte, bilde. Der Verfasser hat diese Behauptung experimentell widerlegt, indem er in einem indifferenten Gase (CO_2 konnte nicht als solches gelten, da es auf Bleisulfid unter Bildung von Blei und schwefliger Säure einwirkt), nämlich in reinem, trockenem Stickstoff, Bleisulfid und Bleioxyd innig gemengt mit einander erhitzte. Hierbei wurde genau quantitativ die Richtigkeit der Gleichung $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$ bewiesen. Gleichzeitig konnte der Verfasser bei einem Vorversuche beobachten, dafs sich Bleisulfid, ohne zu schmelzen, bei 860° vollkommen verflüchtigen läfst, während sein Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen zwischen 930 und 940° liegt. Ferner war es ihm möglich, durch Erhitzen von Mischungen von Bleisulfid mit Bleisulfat im richtigen Verhältnisse die Gleichungen $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ und $PbS + 2PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2$ zu bestätigen. Nach diesen Versuchen sind also die Behauptungen von Hannay

[1]) Compt. rend. 120, 444—446; Bull. soc. chim. [3] 13, 618—620. — [2]) Compt. rend. 120, 1164—1167.

als falsch, und die schon früher angenommenen Reactionen bei der Bleigewinnung als experimentell bestätigt anzusehen. *Ltm.*

Victor Lenher. Jodosulfid des Bleies[1]). — Beim Versetzen einer Lösung von Jodblei in Jodkalium mit Schwefelwasserstoff entsteht zunächst ein ziegelrother Niederschlag, dessen Farbe sich bei weiterem Zusatz von Schwefelwasserstoff schnell in tiefroth, braun und schliefslich schwarz umändert. Die Niederschläge enthalten immer weniger Jod mit dem Dunklerwerden ihrer Farbe, bis schliefslich reines Bleisulfid entsteht. Den jodreichsten Körper hat nun der Verfasser so gewonnen, dafs er kaltes Schwefelwasserstoffwasser zu einer concentrirten Lösung von Jodblei in gesättigter Jodkaliumlösung zusetzte und den entstandenen rothen Niederschlag mit gesättigter Jodkaliumlösung, Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff wusch. Derselbe war frei von Kalium. Seine Analyse ergab annähernd auf die Formel $PbS.4PbJ_2$ stimmende Zahlen. Der Körper wird schon beim Aufbewahren, namentlich im Lichte, langsam, schnell durch Hitze, Säuren und Alkalien in Bleisulfid und Bleijodid zersetzt. *Ltm.*

William Herbert Hyatt. Herstellung einer gut deckenden Bleisulfatanstrichfarbe[2]). — Man mischt Bleisulfat mit Borax und setzt dann Oel oder eine andere Anreibeflüssigkeit zu. Durch Zusatz von Borax zum Bleisulfat und Oel erhält man eine Farbe von grofser Dichte, Undurchsichtigkeit und Deckkraft, welche alle Vortheile von Bleiweifsfarbe aufweist, aufserdem aber noch die Vortheile bietet, dafs weder Borax noch Bleisulfat giftig sind, dafs beide Stoffe weder bei der Fabrikation noch beim Gebrauch schädlich sind, den unangenehmen Geruch von Bleiweifs nicht zeigen und in der fertigen Farbe durch Schwefelwasserstoff nicht geändert werden. *Op.*

R. P. Williams. Ein elektrolytischer Procefs zur Darstellung von Bleiweifs[3]). — Zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweifs wird nach der Erfindung von Benjamin Brown zunächst eine Natriumnitratlösung von 10° Bé. in Holzzellen mit Bleianoden aus rohem Blei, wie es aus dem Schmelzofen kommt, und Kupferkathoden unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas elektrolysirt. Es wandern an die Anode die NO_3-Ionen, welche secundär Blei zu Nitrat lösen, während an der Kathode die Natriumionen das Wasser unter Wasserstoffentwickelung zersetzen und Natronlauge bilden, welche die Kathoden nicht an-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 511—513. — [2]) D. R.-P. Nr. 81008. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 835—842.

greift. Mit der gebildeten Natronlauge wird dann die Bleinitratlösung im Verhältnifs $Pb(NO_3)_2 + 2NaOH$ gemischt, es bildet sich Bleihydroxyd und Natriumnitrat, welches nach Entfernen des Bleihydroxydschlammes durch Filterpressen wieder in die elektrolytischen Zellen zurückgeht und nur sehr geringer Ergänzung bedarf. Das Bleihydroxyd wird endlich durch Lösungen von Natriumbicarbonat oder -carbonat in Bleicarbonat umgewandelt, während Natronlauge wiedergewonnen wird. In dieser sammeln sich die Verunreinigungen des Bleies, nämlich Aluminium und Zink und organische Substanzen an; sie wird durch Kohlensäure wieder in Bicarbonat zurückverwandelt. Auch hier bedarf es nur geringer Ergänzung, so dafs für die elektrolytische Gewinnung des Bleiweifses nur das Blei und die Kohlensäure verbraucht werden. Vortheile des neuen Verfahrens vor den alten sind die bedeutende Billigkeit und die Schnelligkeit und Continuirlichkeit der Ausführung, die grofse Ersparnifs an Arbeit, Material und Raum und endlich nicht zum mindesten die Ungiftigkeit des Processes für die Arbeiter. Aber was am meisten ins Gewicht fällt, ist die bedeutend gröfsere Feinheit (durch gewöhnliches Filterpapier wird es kaum zurückgehalten) und in Folge dessen gröfsere Deckkraft und auch Dauerhaftigkeit des Productes im Vergleich zu denselben Eigenschaften der nach den älteren Verfahren dargestellten Farbe. *Ltm.*

J. H. Noad und S. J. de Ferranti. Verbesserungen in der Darstellung von Bleiweifs[1]). — Eine schwach alkalische Lösung von Bleiacetat wird durch Wasserdampf mit Bleiglätte in einem geschlossenen Gefäfse erhitzt, wobei sich, solange die Glätte im Ueberschufs vorhanden ist, nur das Bleioxyd löst, während alle höheren Oxyde und fremden Verunreinigungen ungelöst bleiben. Das entbundene Ammoniak wird über Koks entgegen einem Kohlensäurestrom geleitet und die Ammoniumcarbonatlösung wird in Form eines Sprays in die kochend heifse, filtrirte Bleiacetatlösung, während dieselbe umgerührt wird, eingeführt. Das Bleiweifs wird abfiltrirt und die Lösung zur Bildung neuer Mengen von Glätte verwendet; die Abdestillation des Ammoniaks kann zur Ersparung von Wärme auch unter vermindertem Druck erfolgen. — Man kann auch das Ammoniumacetat aus dem Filtrat des Bleiweifses durch Kreide oder Kalk und das Calciumacetat durch Schwefelsäure zersetzen und die Essigsäure abdestilliren. *Op.*

R. Matthews. Verbesserungen in der Darstellung von Blei-

[1]) Engl. Pat. Nr. 20239; Chem. Soc. Ind. J. 13, 1071.

weifs[1]). — Man mischt 14 Pfund Essigsäure (Dichte = 1,038), 14 Pfund Glycerin (Dichte = 1,24), 104 Pfund Wasser und 50 Pfund Bleioxyd und erhält durch einstündiges Rühren eine Lösung, die man absetzen läfst, klar abzieht und mit Kohlensäure behandelt. Nach Ausfällen des Bleiweifses läfst man es absetzen, zieht die Flüssigkeit ab und löst in ihr eine neue Menge Bleioxyd. Das Bleiweifs wird abgeprefst und nach einander mit Wasser, verdünnter Ammoniumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, abgeprefst und wie gewöhnlich getrocknet. *Op.*

John Stewart Mac Arthur. Verfahren zur Herstellung von Bleiweifs[2]). — Zu einer 1- bis 2 proc. Lösung eines Alkalitartrats, welche bis etwa zum Kochpunkt erhitzt wird, setzt man Bleioxyd, besonders vortheilhaft Massikot oder Bleiglätte. Wenn das Bleioxyd ganz oder zum gröfsten Theil aufgelöst worden ist, werden die ungelöst gebliebenen Rückstände durch Filtration oder in anderer Weise abgeschieden, und durch die Lösung, welche auf der bezeichneten Temperatur erhalten wird, wird Kohlensäure geleitet. — Das in Lösung befindliche Blei wird allmählich als Bleicarbonat oder Bleiweifs ausgefällt, welches nach Abscheidung der Flüssigkeit, Reinigung und Trocknung in bekannter Weise benutzt werden kann. Die Lösung und Waschwässer, welche von dem Bleiweifs abgeschieden werden, können immer wieder verwendet werden, nachdem sie erforderlichen Falls durch Abdampfung auf die entsprechende Concentration gebracht wurden. *Op.*

Arthur James Smith. Verfahren zur Herstellung von Bleiweifs[3]). — Bleispäne werden zunächst mit einer Schicht basischer Bleimilch, die durch Zusatz schwacher Essigsäure zu trockenem Bleiweifs gewonnen wird, überzogen und sodann der Einwirkung von sauren, mit Wasserdampf und Luft gemischten Dämpfen ausgesetzt, wobei behufs Erneuerung oder Vervollständigung des Ueberzuges in passenden Zeitabständen basische Bleimilch auf die Bleitheile aufgespritzt wird. *Op.*

John Bleecker Tibbits. Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Bleiweifs[4]). — Läfst man zwischen Elektroden aus Blei, die in ein Bad aus wässeriger Alkalisalzlösung getaucht sind, einen elektrischen Strom hindurchgehen, während in das Bad gasförmige Kohlensäure eingeleitet wird, so entsteht weifses, basisches Bleicarbonat. — Um dieses zu färben, setzt man dem Bade eine

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 7129; Chem. Soc. Ind. J. 14, 495. — [2]) D. R.-P. Nr. 83626. — [3]) D. R.-P. Nr. 80903. — [4]) D. R.-P. Nr. 80779.

Lösung eines geeigneten Farbstoffes (z. B. Theerfarbenstoff) zu. Dieser wird von dem niederfallenden basischen Bleicarbonat aufgenommen und ertheilt dem letzteren die gewünschte Färbung, indem ein Lack gebildet wird. Man kann eine Färbung des basischen Bleicarbonates auch dadurch erzielen, dafs man das Blei der Elektroden mit einem anderen Metall legirt oder die Elektroden aus Stäben eines Metalles oder einer Legirung herstellt, auf welche Blei in der Weise gegossen ist, dafs ein Theil der Oberfläche der Stäbe frei bleibt. Die Zahl der auf diese Weise herzustellenden Nüancen, welche den bei der Elektrolyse gebildeten kohlensauren Salzen der mit dem Blei legirten oder das Blei tragenden Metalle ihre Entstehung verdanken, ist natürlich eine beschränkte. Endlich kann man beide Verfahrungsweisen combiniren, d. h. dem Bade bei dem letzterwähnten Verfahren Farbstofflösungen zusetzen. *Op.*

Kupfer.

Ernst Cohen. Die in der Stolberger Bleihütte angestellten Versuche zum Zwecke der elektrischen Kupfergewinnung[1]). — Der Verfasser beschreibt zunächst das in der Stolberger Hütte angewandte Verfahren von Marchese, aus ziemlich kupferarmen Kupfersteinen das Kupfer elektrolytisch zu gewinnen. Zu dem Zwecke wird der kupferreichste Stein mit ca. 50 Proc. Cu mit Schwefelsäure ausgezogen, wobei Kupfer und Eisen als $CuSO_4$ und $FeSO_4$ in Lösung gehen. Diese Lösung wird dann elektrolysirt, indem als Anoden der geschmolzene und in Platten gegossene Stein von 15 bis 20 Proc. Kupfergehalt, als Kathoden dünne Kupferbleche angewendet werden; dabei scheidet sich Kupfer an der Kathode ab, an der Anode tritt SO_4 auf, wodurch aus derselben Kupfer und Eisen gelöst und andererseits das in der Lösung enthaltene $FeSO_4$ zu $Fe_2(SO_4)_3$ oxydirt wird. Diese Lösung wird dann zum Auslaugen neuen Steines benutzt, wodurch die in demselben enthaltenen Kupferoxydulverbindungen zu $CuSO_4$ unter Reduction des $Fe_2(SO_4)_3$ zu $FeSO_4$ gelöst werden. Ist in der Lauge zu viel Eisen enthalten, so wird sie abgelassen und nach Gewinnung des Kupfergehaltes mit H_2S oder durch Cämentation auf $FeSO_4$ verarbeitet. Das auf diese Weise elektrolytisch ausgebrachte Kupfer besitzt eine Reinheit von 99,95 Proc. In der Hütte wurden die Bäder terrassenförmig angeordnet und durch

[1]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 50—55.

Röhren verbunden, um die Lösung circuliren lassen zu können. Bei Berechnung der Rentabilität stellte sich heraus, dafs das aufgewendete Capital mit 75 Proc. verzinst wurde. Bald stellten sich indefs bedeutende Nachtheile ein, indem die Kupfersteinanoden abbröckelten und so Kurzschlüsse verursachten. Aufserdem wuchs der Widerstand bedeutend und das gewonnene Kupfer verlor an Reinheit. Der Widerstand wurde erhöht durch Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode. Dieses wurde mit Erfolg beseitigt durch Einleiten von schwefliger Säure und hierdurch zugleich das Kupfer auf die frühere Reinheit gebracht. Da aber die durch Rösten des Kupfersteines gewonnene schweflige Säure für diesen Zweck zu verdünnt war, hätten Muffelröstöfen angebracht werden müssen; man zog deshalb vor, ein Verfahren von Siemens u. Halske (Dr. Höpfner) anzuwenden. Dieses unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, dafs als Anoden Kohlenstäbe angewendet werden, und beide Elektroden durch Pergamentpapier getrennt sind. Der elektrochemische Procefs ist derselbe wie beim anderen Verfahren, nur wird hier die Kathodenlösung nach Passiren der Zellen sehr kupferarm und wird dann als Anodenflüssigkeit verwendet. Die Anodenlösung reichert sich mit $Fe_2(SO_4)_3$ an und wird so regenerirt, dafs man mit ihr in geeigneten Behältern, die mit liegenden falschen Böden versehen sind, den gerösteten Kupferstein auslaugt. Die regenerirte Flüssigkeit wird dann als Kathodenlösung verwendet. Es stellten sich aber auch bei diesem Verfahren Schwierigkeiten heraus, da durch die hohe Spannung (1,8 Volt) die Kohlenstäbe brüchig wurden und abbrachen. Ferner wurden auch die Pergamentpapiermembranen durch die Laugen angegriffen und zerrissen schliefslich, wodurch eine Mischung der Kathoden- und Anodenflüssigkeit eintrat. Endlich konnte wohl die Kathodenlösung durch terrassenförmige Anordnung der Bäder vorwärts bewegt werden, der Zuflufs der Anodenzellen konnte dagegen nur schwierig geregelt werden und ein Uebersteigen der Flüssigkeit brachte dieselben Uebelstände wie das Zerreifsen der Membran. Durch Aenderung der Bäder konnte zwar diesem Unheil vorgebeugt werden, ein Zerreifsen der Membran war aber nicht zu beseitigen, und die Resultate des Verfahrens waren nicht befriedigend. *Ltm.*

Alfred Coehn und Otto Lenz. Ueber Kupfergewinnung durch Elektrolyse von Kupferchlorür ohne Diaphragma[1]). — Es ist bekannt, dafs durch dieselbe Strommenge doppelt so viel Kupfer

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 25—29.

aus Kupferchlorürlösung als aus Kupferchloridlösung ausgefällt wird. Höpfner hat demgemäfs ein Verfahren ausgearbeitet zur Elektrolyse von Kupferchlorür, bei dem unter Trennung der Elektroden durch ein Diaphragma das gebildete Chlor aus dem Chlorür Chlorid bildet, welch letzteres aus dem gleichzeitig anwesenden Erze neue Mengen Kupfer zu Chlorür löst. Das Verfahren scheiterte an der leichten Zerstörbarkeit der Diaphragmen. Die Verfasser haben nach mannigfachen Vorversuchen ein Verfahren ohne Diaphragma ausgearbeitet, bei welchem zur Vermeidung des Eindringens von Kupferchloridlösung in den Kathodenraum die Kupferkathode nur bis zur Hälfte der Flüssigkeitshöhe eintaucht, wobei die schwerere Kupferchloridlösung unter das Ende der Kathode herabsinkt und vom Boden der Zelle abgelassen wird, während oben immer frische Kupferchlorürlösung zufliefst. Auf diese Weise wurde 1,9 mal so viel Kupfer niedergeschlagen als im Vergleichsvoltameter, also eine dem theoretischen Werthe 2 sehr nahe kommende Zahl. *Ltm.*

J. C. Mewburn. Verbesserungen in der elektrolytischen Kupfergewinnung und Apparate hierfür [1]. — Man bewirkt durch einen starken Strom die Abscheidung des Kupfers auf einer rotirenden Elektrode, die sich zum Theil aufserhalb des Bades dreht und dabei mechanisch durch einen Reibapparat von Wasserstoffblasen befreit werden kann, wodurch die Polarisation herabgedrückt wird. *Op.*

Société des Cuivres de France. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen [2]. — Die Verdichtung des elektrolytisch auf sich drehenden Walzenkathoden niedergeschlagenen Kupfers wird durch die Kathoden selbst bewirkt, indem diese in dem elektrolytischen Bade, die obere auf der unteren ruhend, angeordnet sind. Der Zunahme des Querschnittes der Kathoden während des Processes wird dadurch Rechnung getragen, dafs die obere Kathode in nach oben offenen Lagern ruht. *Op.*

F. Förster. Beitrag zur Kenntnifs der Kupferzinnlegirungen [3]. — Der Verfasser hat, ausgehend von dem Gedanken, dafs die Lösungsspannung eines freien Metalls eine andere sein mufs als die von Verbindungen desselben, versucht, durch Herauslösen des freien Zinns durch rauchende Salzsäure aus Lösungen von Kupfer

[1] Engl. Pat. Nr. 25145; Chem. Soc. Ind. J. **14**, 1049. — [2] D. R.-P. Nr. 81 648. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 10, 309—319.

in Zinn bestimmt zusammengesetzte Kupferzinnlegirungen zu gewinnen. Zwar ist bei diesen Versuchen immer ein krystallinischer, in Salzsäure schwer löslicher Rückstand geblieben, derselbe hatte aber bei ursprünglich schwankenden Mengenverhältnissen der Componenten meist keine constante Zusammensetzung. Nur bei Mengen von 1 bis 5 Proc. Cu auf 99 bis 95 Proc. Sn erhielt der Verfasser Rückstände, deren Zusammensetzung entfernt sich der Formel CuSn nähert. Er beobachtete aber weiter, dafs sich stets auch aus dem Schmelzflusse kupferarmer Mischungen kupferreiche Legirungen ausscheiden und das Ausscheidungsproduct um so kupferreicher ist, bei je höherer Temperatur die Ausscheidung (und dies ist der Fall bei kupferreicheren Mischungen) stattfindet. Das Zinn verhält sich demnach genau so, wie bei Salzen das Krystallwasser. Der Verfasser stellte dann weiter fest, dafs die durch Salzsäure gewonnenen Rückstände beim Wiedererhitzen bald flüssiges Zinn abscheiden, welches von Neuem mit Salzsäure weggenommen werden kann, so dafs bei Wiederholung dieser Versuche immer kupferreichere Legirungen gewonnen werden können deren Zusammensetzung sich der Formel Cu_3Sn nähert. Trotzdem nun Laurie (Chem. Soc. J. 1888, S. 104) bei Messung der elektromotorischen Kraft von Kupferzinnmischungen in Zinnchlorürlösung zu Kupfer in Kupferchlorürlösung fand, dafs dieselbe bei kupferreichen Mischungen sehr klein ist, bei mehr Zinn aber, als der Verbindung Cu_3Sn entspricht, plötzlich auf die elektromotorische Kraft des reinen Zinns zu Kupfer springt, ein Resultat, das dafür spricht, dafs zinnreichere Mischungen als Cu_3Sn freies Zinn enthalten, hält der Verfasser doch auf Grund seiner Versuche die Ansicht aufrecht, dafs auch zinnreichere Verbindungen, z. B. CuSn, existenzfähig sind. *Ltm.*

Georges Charpy. Ueber die mechanischen Eigenthümlichkeiten der Kupferzinklegirungen [1]. — Der Verfasser hat die mechanischen Eigenschaften von Kupferzinklegirungen durch Prüfung derselben auf Zugfestigkeit zum Theil nach vorhergegangener Erhitzung auf verschieden hohe Temperaturen untersucht. Er unterscheidet hierbei vier Temperaturzonen. Die erste Zone reicht bis 350° bei reinem Kupfer, eine Temperaturgrenze, welche mit dem Gehalte an Zink fällt. In dieser Zone werden die Eigenschaften der gehämmerten Legirung nicht geändert (zone de non-recuit). Die zweite Zone (zone de recuit variable) umfafst die Temperaturen, welche proportional mit der Steigerung

[1] Compt. rend. 121, 494—496.

derselben eine Veränderung der Eigenschaften der Legirung bewirken. Das Temperaturintervall ist beim reinen Kupfer beinahe Null, wächst aber mit dem Gehalte an Zink und geht bei einer Legirung mit 40 Proc. Zink beinahe von gewöhnlicher Temperatur bis zum Schmelzpunkte derselben. Die dritte Zone (zone de recuit constant) umfafst die Temperatur 400 bis 1000° bei reinem Kupfer. Zinkgehalt erniedrigt die Grenzen. In diesem Temperaturintervall sind die Eigenschaftsänderungen der Legirungen fast constant. Bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkte endlich nimmt die Widerstandskraft ganz bedeutend ab. Das Metall ist verbrannt, während in den drei vorhergehenden Zonen nur eine geringere Verminderung der Widerstandsfähigkeit und eine Verlängerung der Probe vor dem Bruch eintritt. Nur gehämmertes, nicht angelassenes Metall erfährt gar keine Verlängerung vor dem Bruche. *Ltm.*

D. W. Sugg. Herstellung einer neuen Legirung[1]). — Eine goldähnliche, hämmerbare und an der Atmosphäre wenig veränderliche Legirung wird erhalten, indem man $2^1/_2$ Pfund Aluminium mit 40 Pfund Zink mischt und das hieraus bereitete Gufsstück in 50 Pfund geschmolzenem Kupfer unter einer Natriumnitratdecke mit einem Eisenstabe einrührt. Man erhitzt bei gesteigerter Temperatur 20 Minuten, um einen Theil des Zinks zu verjagen und die Legirung hämmerbar zu machen. Man kann auch vor dem Erhitzen 1 Proc. Zinn zusetzen. *Op.*

H. Le Chatelier. Ueber die bestimmte Verbindung der Kupferaluminiumlegirungen [Berichtigung][2]). — Der Verfasser hatte geglaubt, durch Ausziehen des freien Aluminiums mit Kaliumhydroxyd aus einer Kupferaluminiumlegirung eine bestimmte Verbindung AlCu erhalten zu haben. Indessen war auch die Verbindung angegriffen worden, so dafs dieselbe reicher an Aluminium sein mufs. Der Verfasser hat ferner die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs ein Regulus, erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Aluminium und Kupfer, durch Verweilen unter einer Lösung von Chlornatrium, welche etwas Chlorblei enthält, ungeheuer empfindlich gegen Luftsauerstoff wird; er zerfällt binnen kurzer Zeit, obgleich er in der Lösung sein äufseres Aussehen und seine Härte nicht verändert hat. Ohne diese Behandlung ist er dagegen gegen Luftsauerstoff vollkommen beständig. *Ltm.*

K. B. Lehmann. Hygienische Studien über Kupfer[3]). —

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 24704; Chem. Soc. Ind. J. 14, 161. — [2]) Compt. rend. 120, 1050—1051. — [3]) Arch. Hyg. 24, 1—17, 19—72, 73—83.

Kupfer wurde zuerst 1814 von John in Vegetabilien aufgefunden und sein Vorkommen als natürlicher Bestandtheil durch eine grofse Anzahl von Untersuchungen vollkommen aufser Frage gestellt. Bei der Untersuchung von thierischen oder pflanzlichen Organen auf Kupfer ist vor allen Dingen auf eine vollständige Mineralisirung zu sehen, die man am bequemsten durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure erreicht. Man glüht den kohligen Rückstand, behandelt mit Wasser und unterwirft den Rückstand mehrfach der gleichen Operation und schliefst endlich, wenn nöthig, mit Soda und Salpeter auf. Das Kupfer wurde dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid in Säure gelöst und bei Kupfermengen über 6 mg mit Natronlauge gefällt und als CuO bestimmt. Bei geringeren Mengen wurden bei 1 bis 0,2 mg die Blaufärbung mit Ammoniak colorimetrisch bestimmt und bei Mengen von 0,2 bis 0,02 mg wurde die Rothfärbung mit Ferrocyankalium benutzt. Zur Controle wurde das Kupfer noch jodometrisch bestimmt. Es wurde natürlich darauf geachtet, dafs die zur Verwendung kommenden Reagentien, vor allen Dingen das Wasser, kupferfrei waren. Verfasser stellt nun sowohl die Angaben älterer Autoren, sowie seine umfangreichen Untersuchungen über das Vorkommen des Kupfers zusammen. Es erscheint jedoch unmöglich, aus der Fülle des Materials einzelne Beispiele heraus zu greifen und es mufs daher über die Kupfergehalte der verschiedenen Gegenstände auf das Original verwiesen werden. Sehr interessant sind auch die Untersuchungen über die Kupferaufnahme der gewöhnlichen Nahrungsmittel bei Berührung mit Kupfer oder Messing. In seiner dritten Mittheilung zeigt Verfasser, wie dem Menschen unbemerkt verhältnifsmäfsig grofse Mengen Kupfer zugeführt werden können, und bespricht die Grenzen, wo sich die Gegenwart von Kupfer durch den Geschmack verräth. *Mr.*

Aimé Girard. Ueber die Anhäufung von Kupferverbindungen, welche zur Bekämpfung von parasitären Krankheiten der Pflanzen angewendet wurden, im Boden[1]). — Der Verfasser hat untersucht, ob eine Anhäufung von Kupferverbindungen im Boden eine schädliche Wirkung auf das Wachsthum von Nutzpflanzen hat oder nicht. Er hat zu dem Zweck dem Boden auf einmal so viel Kupfersulfat mit Soda gemengt einverleibt, als derselbe enthalten würde, wenn ein Jahrhundert lang die Pflanzen, welche auf demselben cultivirt wurden, auf gewöhnliche Weise

[1]) Compt. rend. 120, 1147—1152.

mit Kupferverbindungen zur Bekämpfung parasitärer Krankheiten derselben behandelt worden wären, natürlich in viel concentrirterer Lösung, um eine Ueberschwemmung des Bodens zu vermeiden. Dann hat er den so vorbereiteten Boden und einen nicht mit Kupfersalz imprägnirten mit verschiedenen Nutzpflanzen besät und zwar mit Getreide, Hafer, Klee und Zuckerrüben, aufserdem mit Kartoffeln und verschiedenen Gemüsen bepflanzt. Die Ernte nach einem und nach zwei Jahren zeigte, dafs durch die Kupfersalze sowohl am Wachsthum als am Ertrage der Pflanzen keine Schädigung, sondern im Ertrage der Frucht sogar oft eine geringe Erhöhung eintritt. In den Früchten selbst ist nur höchst selten und dann nur in äufserst geringer Menge Kupfer nachweisbar, so dafs eine Schädigung der menschlichen Gesundheit durch solche Pflanzen, welche auf kupferhaltigem Boden gedeihen, nicht zu befürchten ist. *Ltm.*

Edwin J. Bartlett u. Walter H. Merrill. Cuprihydrid[1]). — Kupferhydrür bildet sich bekanntlich bei der Einwirkung überschüssiger unterphosphoriger Säure auf Kupfersulfat, während bei überschüssigem Kupfersulfat die Reduction bei dem Metall stehen bleibt. Die überschüssige unterphosphorige Säure wird aber ihrerseits unter Wasserstoffentwickelung zu phosphoriger Säure oxydirt, indem das Wasser Zersetzung erleidet: $H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$, ohne dafs das Kupferhydrür eine Veränderung erfährt. Es wirkt dasselbe demnach genau so wie Platin- und Palladiumhydrür. Dasselbe Kupferhydrür entsteht auch beim Erhitzen von Kupferoxyd im Wasserstoffstrome. Es hat die Zusammensetzung CuH_2. Frisch bereitet, ist dasselbe eine röthlichbraune schwammige Masse, die sich bei längerem Erhitzen mit Wasser in ein chokoladenbraunes Pulver verwandelt. Dieses letztere wird aber durch Erwärmen mit unterphosphoriger Säure wieder in den ursprünglichen Zustand zurück versetzt. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung zu Cuprichlorid auf. Bedeutend stärkere (katalytische) Reductionswirkung als das reine Cuprihydrür besitzt ein mit Wasserstoff beladenes Kupferzinkpaar, welches natürlich auch Cuprihydrür enthält. *Ltm.*

Louis Kahlenberg. Ueber complexe Tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und des Bleies[2]). — Es ist bekannt, dafs sich Blei- und Kupfertartrat durch Kalihydrat in Lösung bringen läfst; der Verfasser fand, dafs hierzu gerade

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 185—189. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 577—619.

63,19 Proc. der Menge Kalihydrat nöthig ist, als der im Bleitartrat vorhandenen Weinsäure entspricht. Er hat dann durch Messung der elektromotorischen Kraft der Ketten Blei, Bleiacetat, Kaliumbleitartrat, Blei und Kupfer, Kupfersulfat, Kaliumkupfertartrat, Kupfer nach der Gleichung

$$\pi = \frac{R\,T}{n_e\,\varepsilon_0} \cdot ln\,\frac{c_1}{c_2}$$

die Blei- und Kupferionenconcentration in den bezeichneten alkalischen Lösungen berechnet und dieselben verschwindend klein gefunden. Die Metalle müssen also mit der Weinsäure ein complexes Ion bilden, eine Annahme, für die auch das Ausbleiben der Reactionen auf Blei und Kupfer in diesen alkalischen Lösungen spricht. Die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit der elektrischen Lösungen führt den Verfasser schliefslich dazu, für die complexen Salze in Lösung die Formeln

```
  ‾‾‾+        +‾‾‾              ‾‾‾+        +‾‾‾
  COOK        KOOC              COOK        KOOC
   |            |                |            |
 HOCH         HCOH      und    HOCH         HCOH
   |            |                |            |
 HOCH         HCOH             HOCH         HCOH
   |            |                |            |
  COOPb—O—PbOOC                 COOCu—O—CuOOC
```

aufzustellen. Durch stärkere Verdünnung tritt beim Kaliumbleitartrat Hydrolyse ein. Weitere Versuche (Bestimmung der Hydroxylionenconcentration) haben dann gezeigt, dafs durch Hinzufügen von mehr Kaliumhydroxyd, etwa von 2 Mol. KOH auf 1 Mol. Tartrat, nicht etwa die dem überschüssigen Molekül KOH entsprechende Menge von OH-Ionen in der Lösung vorhanden sind, sondern bedeutend weniger, und zwar tritt dies beim Kupfer noch mehr hervor als beim Blei. Der Verfasser glaubt, dafs vielleicht Kalium einen Theil des Wasserstoffs der Hydroxylgruppen der Weinsäure unter Bildung von Wasser ersetzt. Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch die Lösung des weinsauren Alkalisalzes wird durch die Gegenwart von Blei als Kaliumbleitartrat stark beeinflufst; die Art der Beeinflussung ist in concentrirten Lösungen eine andere als in verdünnten, in letzteren tritt sogar bei genügenden Mengen von Blei eine Umkehrung des Zeichens der Drehung von + in — ein. Einzelheiten lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben, sie sind nur aus den angeführten Tabellen und Diagrammen zu erkennen. Die Untersuchung der Lösungen der Salze vom Typus des Brechweinsteins, als Brechweinstein, Boryl- und Arsenyltartrat, hat die gleichen Ergebnisse

gehabt, wie die der alkalischen Blei- und Kupfertartrate, auch hier sind in Lösung complexe Ionen und dem Brechweinstein kommt in Lösung höchst wahrscheinlich die Formel

$$KC_4H_4O_6Sb<^O_O>SbC_4H_4O_6K$$

zu. Auch alkalische Lösungen des Kupfers und Bleies, welche mit Hülfe von anderen hydroxylhaltigen organischen Verbindungen als der Weinsäure gewonnen worden sind, enthalten nur eine sehr geringe Metallionenconcentration, da eben complexe Ionen entstanden sind. *Ltm.*

R. Engel. Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das Kupfer [1]. — Der Verfasser hat beobachtet, dafs Salzsäure immer dann durch Kupfer unter Wasserstoffentwickelung zersetzt wird, wenn sie mehr Chlorwasserstoff enthält, als der Zusammensetzung $HCl + 10H_2O$ entspricht. Die Einwirkung auch starker Salzsäure wird aber sehr langsam, sobald die Flüssigkeit mit Kupferchlorür gesättigt ist. Die Sättigung hängt natürlich von der Temperatur ab, so dafs eine Flüssigkeit, welche in der Kälte fast gar nicht mehr Wasserstoff entwickelt, beim Erwärmen diese Erscheinung wieder zeigt. Es wird sich aber dann beim Wiederabkühlen derselben auch Kupferchlorür abscheiden. Die Analyse der Flüssigkeiten bei bestimmter Temperatur wird dann die Löslichkeitscurve des Kupferchlorürs in Salzsäure verschiedenster Concentration zu construiren erlauben. *Ltm.*

Theodore William Richards und Andrew Henderson Whitridge. Ueber die Cupriammoniumdoppelsalze [2]. — Die Verfasser haben das Cupriammoniumformichlorid mit der Zusammensetzung $Cu(NH_3)_2ClCHO_2$ erhalten, indem sie Cupriformiat in der eben nöthigen Menge heifsen Alkohols lösten, Chlorammonium zufügten und in die siedende Lösung bis zu mäfsigem Ueberschufs trockenes Ammoniakgas einleiteten. Nach Abkühlung und Eindunstung der Lösung krystallisiren dann feine, blaue Nadeln der Verbindung aus. Die Verbindung $Cu(NH_3)_3BrC_2H_3O_2.H_2O$ (Cupriammoniumacetobromid) scheidet sich nach Einleiten eines Ueberschusses von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Cupribromid in Alkohol gemischt mit Eisessig, nachdem ein sofort ausgeschiedener schwarzer Niederschlag von Kupferammoniumbromid abfiltrirt worden ist, nach dem Abkühlen der Lösung in hellblauen Krystallen aus, welche durch Wasser sofort zersetzt werden und an der Luft langsam Wasser und Ammoniak abgeben.

---

[1]) Compt. rend. 121, 528—530. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 145—152.

Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,255. Hellblaue, schöne Krystalle der Verbindung $Cu(NH_3)_2BrC_3H_5O_3$ (Cupriammoniumlactobromid) mit dem spec. Gew. 2,20 entstehen, nachdem trockenes Ammoniak in eine alkoholische Lösung von syrupförmiger Milchsäure (im Ueberschufs) und Cupribromid eingeleitet worden ist, beim Stehen. Das entsprechende Chlorid, $Cu(NH_3)_2ClC_3H_5O_3$, bildet sich beim Eindunsten einer alkoholischen Lösung von Cuprilactat und Chlorammonium, in welche ein geringer Ueberschufs von Ammoniak eingeführt worden ist. Aehnliche Verbindungen mit Buttersäure, oder solche Körper, die an Stelle der Halogene das Radical der Schwefel- oder Salpetersäure enthalten, haben die Verfasser nicht gewinnen können. *Ltm.*

Theodore William Richards und George Oenslager. Ueber die Cupriammoniumdoppelsalze [1]. — Doppelsalze, die organische Säuren und Fluor enthalten, haben die Verfasser nicht gewinnen können. Das Jodid, $Cu(NH_3)_2JC_2H_3O_2$, dagegen wird in tiefblauen Krystallen erhalten beim freiwilligen Eindunsten an der Luft von gemischten Lösungen von Cupriacetat in wässerigem Ammoniak, Essigsäure, Jodammonium und etwas Alkohol. Der Körper wird sofort durch Wasser langsam an der Luft zersetzt. Er enthält im Gegensatz zu dem entsprechenden Chlorid und Bromid kein Krystallwasser. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung scheiden sich grofse, blaue Krystalle (gemengt mit kleineren, kohlschwarzen) ab von der Zusammensetzung $7[Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2].Cu(NH_3)_2JC_2H_3O_2$ oder $Cu_8(NH_3)_{16}J(C_2H_3O_2)_{15}$. Bei Anwesenheit von weniger Cupriacetat, während die Mengen der übrigen Ingredientien unverändert bleiben, entstehen dagegen zunächst schwarze Krystalle mit Bronzeglanz, welchen die Formel $Cu_3(NH_3)_{10}J_6$ zukommt, und später der Reihe nach die oben beschriebenen Verbindungen. Ein Cupriammoniumacetat, $Cu_2(NH_4)(C_2H_3O_2)_5 . H_2O$, haben die Verfasser durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Cupriacetat und Eisessig, bis gerade die grüne Farbe in Blau umschlägt, dargestellt. Dasselbe ist an der Luft beständig und ohne Veränderung in Wasser löslich. Endlich haben die Verfasser noch zwei schon von Förster (JB. f. 1892, S. 1674) dargestellte Verbindungen gewonnen: $Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2$ durch Eindunsten einer alkoholischen, $Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2 . 2^1/_2 H_2O$ durch Eindunsten einer wässerigen, ammoniakalischen Cupriacetatlösung. *Ltm.*

H. L. Wells u. E. B. Hurlburt. Ueber Doppelhalogensalze

[1]) Amer. Chem. J. 17, 297—305.

des Ammoniums mit einwerthigem Kupfer[1]). — Die Verfasser haben mehrere Cuprodoppelhaloide dargestellt, um ältere Angaben zu prüfen. Durch Vermischen heifser, mit Salzsäure versetzter Lösungen von Cuprochlorid und sehr viel überschüssigem Chlorammonium bei Gegenwart von Kupferdraht unter Luftabschlufs durch Kohlendioxyd entsteht beim Abkühlen das farblose, krystallinische Salz $4NH_4Cl.Cu_2Cl_2$, welches an der Luft bald braun, dann grün wird. Bei Anwendung von weniger Chlorammonium bildet sich das Salz $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$ in farblosen, glänzenden Krystallen, die an der Luft ziemlich beständig sind. Bei Anwendung der Bromide entstehen unter gleichen Verhältnissen, wie bei der Bildung der Chloride einmal das Doppelsalz $4NH_4Br.Cu_2Br_2$, das andere Mal $2NH_4Br.Cu_2Br_2.H_2O$, die an der Luft bedeutend beständiger als die Chloride sind. Von Jodiden konnten die Verfasser nur das eine: $2NH_4J.Cu_2J_2$, erhalten, auch bei Anwendung der verschiedensten Mengenverhältnisse der Componenten. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Cyanide des Lithiums, des Magnesiums und des Kupfers[2]). — Durch Bestimmung der Neutralisationswärme von gelöstem Lithiumoxyd durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure, welche + 5,85 Cal. beträgt, hat der Verfasser die Bildungswärme des Lithiumcyanids berechnet: Li (fest) + CN (gasf.) + aq = LiCN (gelöst) + 65,12 Cal. Zur Berechnung der Bildungswärme von Magnesiumcyanid hat der Verfasser zunächst die Wärmetönung bei Umsetzung von Baryumcyanid mit Magnesiumsulfat bestimmt, sie beträgt + 5,2 Cal., und dann die Neutralisationswärme von Magnesiumhydroxyd mit Cyanwasserstoff, welche + 3,0 Cal. ausmacht. Es ergiebt sich für die Bildungswärme von $Mg(CN)_2$: Mg (fest) + $(CN)_2$ (gasförmig) + aq = $Mg(CN)_2$ (gelöst) + 112,0 Cal. Um die Bildungswärme von Kupfercyanür festzustellen, hat der Verfasser zunächst Quecksilbercyanid mit Kupferjodür umgesetzt, eine Reaction, welche vollständig verläuft und eine Wärmetönung von + 12,8 Cal. ergiebt. Die Umsetzung von Kupferoxydul mit verdünnter Cyanwasserstoffsäure giebt + 28,8 Cal. Hieraus und aus anderen bekannten thermochemischen Gleichungen berechnet sich: Cu_2 (fest) + $(CN)_2$ (gasförmig) = $Cu_2(CN)_2$ (fest) + 29,8 Cal. Aus der Gröfse der Neutralisationswärme (+ 28,8 Cal.) des Kupferoxyduls mit Cyanwasserstoff kann man auch theoretisch das Verhalten

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 157—160; Sill. Am. J. [3] 50, 390—393. — [2]) Compt. rend. 121, 598—599.

des Cyanwasserstoffs gegen die Halogenwasserstoffe bei Gegenwart von Kupfer als Oxydulsalz ableiten. Man beobachtet demgemäſs, daſs Kupferchlorür und -bromür sich mit Cyanwasserstoff zu Kupfercyanür umsetzen, während letzteres mit Jodwasserstoff Kupferjodür bildet. *Ltm.*

Chas. Baskerville. Reactionen zwischen Kupfer und concentrirter Schwefelsäure [1]). — Der Verfasser hat die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) auf metallisches Kupfer in einer Wasserstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre bei Temperaturen zwischen 0 und 270° studirt und gefunden, daſs bei kürzerer Dauer derselben, also bei Gegenwart eines Ueberschusses an Kupfer zwischen 0 und 260° stets die beiden Reactionen stattfinden: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ und $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$, während bei 270° nur die erste Reaction eintritt, also sich kein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfür bildet. Die Kupfersulfürbildung ist am gröſsten zwischen 100 und 130° und fällt sowohl bei Temperatursteigerung als Temperaturabnahme ab. Wenn sich dagegen bei längerer Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure namentlich bei Temperaturen über 100° ein schützender Ueberzug von Cuprosulfid auf dem Kupfer gebildet hat, wird dieser Ueberzug von der Schwefelsäure angegriffen, wie durch den höheren Schwefelgehalt in demselben nachgewiesen wurde (das Cuprosulfid enthält Cuprisulfid), und zugleich beobachtete der Verfasser die Ausscheidung von Schwefel an den Wänden des Gefäſses. Es treten also die Reactionen ein: $Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ und $CuS + 2H_2SO_4 = S + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$. Die intermediäre Bildung von Schwefelwasserstoff ist nicht anzunehmen, da dieser sich nachweisen lassen müſste und auch in der Gasentbindungsröhre durch Umsetzung mit Schwefeldioxyd Schwefelausscheidung bewirken würde, was nicht der Fall ist. In einem Falle, als der Verfasser die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer an der Luft bei 250° vor sich gehen lieſs, erhielt er einen schwarzen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $CuO.2Cu_2S$ hatte. Das Auftreten dieser Verbindung hatte schon Maumené (Ann. Chim. Phys. [3] 18, 311) beobachtet. *Ltm.*

Quirino Majorana. Bildung von Cuprit bei der Elektrolyse von Kupfersulfat [2]). — Chassy (Compt. rend. 119, 271) hatte bei der Elektrolyse einer heiſsen Kupfersulfatlösung an der Kathode

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 904—912. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 371—375.

die Bildung von Cuprooxydkrystallen beobachtet, wenn die Stromdichte nicht höher als auf 0,01 Amp. pro Quadratcentimeter stieg. Der Verfasser hat diese Beobachtung bestätigen können, es ist ihm aber auch gelungen, in einer kalt gesättigten neutralen Kupfersulfatlösung bei Zimmertemperatur (13 bis 16°), allerdings bei wesentlich geringerer Stromdichte (0,18 bis 0,92 Milliamp. pro Quadratcentimeter), an der Kathode schön rubinrothe Krystalle von Cuprit zu erhalten, deren Gröfse umgekehrt proportional der Stromdichte ist. Bei längerer Dauer der Elektrolyse mischen sich allerdings dann dem Cuprit auch Octaëder von metallischem Kupfer bei, da die Lösung nach und nach durch die gebildete Schwefelsäure sauer wird. In sauren Lösungen entsteht überhaupt kein Cuprooxyd. Die Menge des gebildeten Cuprites erreicht überhaupt nie den theoretischen Werth. *Ltm.*

Bogdan. Basische Selensalze von Kupfer und Kobalt[1]). — Wird eine 10 proc. neutrale Lösung von selensaurem Kupferoxyd auf 240 bis 250° 10 bis 12 Stunden lang erhitzt, so erhält man grüne, prismatische Krystalle, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Säuren leicht löslich sind. Auf gleiche Weise wird aus selensaurem Kobaltoxydul eine in rothen Krystallen anschiefsende Verbindung eines basischen Kobaltoseleniats gewonnen. Die Formeln der Verbindungen sind:

$$\begin{array}{l} SeO_2<^{O-CuOH}_{O} \\ \qquad\quad {}^{O}>Cu \\ SeO_2<^{O}_{O-CuOH} \end{array} + 3H_2O \qquad \begin{array}{l} SeO_2<^{O-CoOH}_{O} \\ \qquad\quad {}^{O}>Co \\ SeO_2<^{O}_{O} \\ \qquad\quad {}^{O}>Co \\ SeO_2<^{O}_{O-CoOH} \end{array}$$

Ltm.

A. Granger. Ueber die Einwirkung von Halogenverbindungen des Phosphors auf metallisches Kupfer[2]). — Phosphortrichlorid und -bromid wirken im Einschlufsrohre bei 300° wohl auf Kupfer ein, die übrigen Reactionsproducte sind aber nicht vom entstandenen Kupferphosphid zu trennen, ohne dieses selbst anzugreifen. Leitet man dagegen diese Halogenverbindungen des Phosphors oder auch Phosphordijodid in Dampfform gemengt mit Kohlendioxyd über schwach erhitztes Kupfer, so bildet sich das Phosphid CuP_2, während die entsprechenden Halogenverbindungen des Kupfers absublimiren. Mit Phosphortrifluorid dagegen entsteht Cu_5P_2. Das erstere Phosphid wird gereinigt durch Waschen mit einer Lösung von Chlorammonium, mit verdünnter Salzsäure und

---

[1]) Pharm. Post 28, 77—78; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 630. — [2]) Compt. rend. 120, 923—924; Bull. soc. chim. [3] 13, 873—874.

endlich mit Wasser; es wird leicht von den Halogenen und Salpetersäure angegriffen, von Salzsäure dagegen langsamer. Hitze zersetzt dasselbe. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich; mit oxydirenden Körpern, z. B. $KClO_3$, gemengt, explodirt es durch Schlag.

Ltm.

Quecksilber.

Werner Bolton. Die Werthigkeit von Quecksilber und Kupfer in Elektrolyten verschiedener Concentration[1]. — Der Verfasser hat untersucht, ob Quecksilber und Kupfer verschiedenwerthige Ionen in Lösung schicken können, wenn nur die Concentration der Lösung geändert wird. Als Vergleichsvoltameter hat er ein Quecksilbervoltameter mit napfförmigen Elektroden, welche das Quecksilber enthielten, und einer $^1/_{10}$-normalen Mercuronitratlösung als Elektrolyten benutzt. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten brachte er, wenn es sich um *Quecksilber* handelte, in ein ebensolches Gefäfs mit gleichen Elektroden hinter das Voltameter in den gleichen Stromkreis geschaltet. Als Stromquelle benutzte er zwei, vier und sechs Callaudelemente. Aufserdem mafs der Verfasser noch die Potentiale der Elektroden gegen den Elektrolyten mittelst einer Ostwald'schen Normalelektrode und eines Lippmann'schen Capillarelektrometers in Verbindung mit einem Lelanchéelemente und einer Batterie von fünf Einvoltelementen. Es zeigte sich nun, dafs das Quecksilber in Normal-Jodkalium, welches systematisch wechselnde Mengen Jodquecksilber gelöst enthält, und ebenso in Normal-Bromkalium mit gelöstem Quecksilberbromid bei einer Concentration von 1 bis $^1/_{24}$ g-Mol. im Liter fast ausschliefslich zweiwerthige Ionen, von da an aber bis zur äufserst erreichbaren Verdünnung $^1/_{384}$ (d. h. so, dafs noch nicht die Polarisation durch die Verdünnung so weit gewachsen ist, dafs statt der Quecksilberionen Wasserstoffionen ausgeschieden werden) wachsende Mengen einwerthiger Ionen in die Lösung schickt, ohne dafs eine absolute Einwerthigkeit erreichbar wäre. Ebenso divergiren die Curven für die Polarisation an der Kathode (für zwei, vier und sechs Elemente) stark nach der Seite der stärksten Verdünnung, unter Ansteigen der Gröfse derselben, während sie für stärkere Concentration in eine gerade Linie zusammenlaufen. Im Gegensatze zu diesen Versuchen konnte Verfasser bei Anwendung von Quecksilber und den Elektrolyten Cyankalium mit Quecksilbercyanid und Rhodankalium mit

[1] Zeitschr. Elektrochem. 2, 73—79, 93—98, 183—190.

Quecksilberrhodanid auch bei stärkster Verdünnung ($^1/_{384}$) nur zweiwerthige Quecksilberionen beobachten. Auch hier steigt die Polarisation mit der Verdünnung, jedoch vereinigen sich die Curven nach der Seite der stärksten Concentration nicht. *Kupfer* schickt bei Anwendung von Schwefelsäure, oder Schwefelsäure und Kupfersulfat, oder Ammoniak, oder schwefliger Säure als Elektrolyt nur zweiwerthige Ionen in Lösung, die Polarisation ist ähnlich der beim Quecksilber-Cyankalium. Bei Anwendung von Natriumthiosulfat, Salzsäure oder Jodkalium und Bromkalium, oder endlich Cyankalium bilden sich nur einwerthige Ionen, in Chlornatrium dagegen schickt es bei starker Concentration, bis zu $^1/_{50}$ Mol. NaCl im Liter, zunächst einwerthige, bei wachsender Verdünnung aber auch wachsende Mengen zweiwerthiger Ionen in Lösung. Kupfer und Rhodankalium verhält sich gerade umgekehrt, bei starker Concentration schickt das Metall nur zweiwerthige Ionen, von $^1/_{100}$ Mol. KSCN dagegen sowohl zwei- als einwerthige Ionen in Lösung. Aehnliche Versuche mit Zinn scheiterten an den Versuchsschwierigkeiten. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Bildungswärmen von Verbindungen des Quecksilbers mit Elementen[1]. — Der Verfasser hat die Bildungswärme des Quecksilberjodids bestimmt, indem er die Wärmetönung bei Auflösung von Quecksilber in einer concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium ermittelte (+ 30,6 Cal.) und von diesem Werthe die Wärmetönungen, die beim Lösen von Jod in Jodkalium (— 0,2 Cal.) und von rothem, krystallisirtem Quecksilberjodid in Jodkalium (+ 5,7 Cal.) auftreten, in Abrechnung brachte. Er findet so: Hg (flüssig) + J_2 (fest) = HgJ_2 (kryst., roth) + 25,1 Cal. Die Bildungswärme des Quecksilberbromids ermittelte der Verfasser, indem er einmal unter Wasser Brom mit Quecksilber, ein ander Mal mit Quecksilberbromür zusammenbrachte zu + 40,7 Cal. Aus diesen Beobachtungen und solchen von Berthelot berechnete er dann die Bildungswärme von HgO zu + 21,3 Cal. und von $HgCl_2$ zu + 49,8 Cal. *Ltm.*

Raoul Varet. Neue Untersuchungen über die Verbindungswärme des Quecksilbers mit den Elementen[2]. — Der Verfasser hat die Verbindungswärme des Quecksilbers mit Jod berechnet, indem er einmal Mercurojodid in Jodkaliumlösung brachte, wodurch die Hälfte in Mercurijodid, die andere Hälfte in metallisches Quecksilber übergeht (es entwickeln sich + 1,95 Cal.), das

[1]) Compt. rend. 120, 620—622; Bull. soc. chim. [3] 17, 451—454. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 675—677; Compt. rend. 120, 921—923.

andere Mal dieselbe Reaction unter Hinzufügen von Jod ausführte (es werden abgegeben + 32,95 Cal.), zu Hg (flüssig) + J_2 (fest) = HgJ_2 (roth, fest) + 25,2 Cal. Denselben Werth im Durchschnitt ermittelte der Verfasser durch Umsetzung von Mercuribromid, -chlorid, Mercurosulfat, -acetat und -nitrat einmal mit Jodkalium allein, dann mit in Jodkalium gelöstem Jod. Auch durch die Auflösung von Quecksilber in Jod gelöst in Jodkalium, wodurch + 30,9 Cal. entwickelt werden, ergiebt sich für die Bildungswärme des HgJ_2 + 25,1 Cal. Die Oxydationswärme des Quecksilbers zu Mercurioxyd beträgt: Hg (flüss.) + O (gasf.) = HgO (fest, roth oder gelb) + 21,5 Cal. *Ltm.*

Raoul Varet. Ueber die isomeren Zustände der Quecksilberoxyde [1]. — Das gelbe und das rothe Quecksilberoxyd sind beide bei gewöhnlicher Temperatur beständig, im Gegensatze zu den beiden Quecksilberjodiden, von denen nur das rothe bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Der Verfasser fand nun, dafs sich in Folge dessen auch thermochemisch beide Oxyde gleich verhalten, indem: HgO (roth) + 2 HCN (verdünnt) = $Hg(CN)_2$ (verdünnt) + H_2O (flüssig) + 31,55 Cal. ist und Berthelot HgO (gelb) + 2 HCN (verdünnt) = $Hg(CN)_2$ (verdünnt) + H_2O (flüssig) + 31,60 Cal. ermittelte. *Ltm.*

W. Ostwald. Ueber rothes und gelbes Quecksilberoxyd [2]. — Im Gegensatze zu Varet (siehe das vorhergehende Referat), welcher das rothe und gelbe Quecksilberoxyd für isomer hält, trotzdem er für beide dieselbe Bildungswärme gefunden hatte, ermittelte der Verfasser, dafs dieselben identisch sind; denn die Kette Quecksilber, rothes Oxyd, Kalilauge, gelbes Oxyd, Quecksilber zeigte höchstens eine geringere elektromotorische Kraft als 0,001 Volt (ein Millivoltmeter gab keinen Ausschlag) und die Messung der Einwirkung beider Oxyde auf Brom-, Jodkalium und Natriumthiosulfat gab für beide innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Werthe. *Ltm.*

M. Fileti. Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs [3]. — Aus früheren Arbeiten ersieht man, dafs V. Meyer eine vollständige Dissociation des Calomels im Dampfzustande in $HgCl_2$ und Hg annimmt und dem Calomel die Formel Hg_2Cl_2 zuschreibt, welche das Quecksilber als zweiwerthig annimmt, während der Verfasser nur an eine partielle und geringe Disso-

---

[1]) Compt. rend. 120, 622—623; Bull. soc. chim. [3] 17, 471—472. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 159—160. — [3]) J. pr. Chem. [2] 51, 197—204; Gazz. chim. ital. 25, I, 88—94.

ciation des Calomeldampfes glaubt und namentlich auf Grund der Dampfdichtebestimmung des Calomels im Sublimatdampfe, welche für $D = 8{,}15$ ergab, demselben die einfache Formel HgCl zuweist. V. Meyer hatte aber Fileti's Versuch, nach welchem Calomeldampf in einer Sublimatatmosphäre eine wasserdurchströmte Goldröhre nicht amalgamirt, also keine Dissociation erleidet, für nicht stichhaltig angesehen, weil auch ein Dampfgemenge von Quecksilber und Sublimat die Röhre nicht amalgamirt. Der Verfasser entgegnet dem aber, dafs ja in der Wärme Quecksilber und Sublimat zu Calomel zusammentreten, also V. Meyer mit seinem Versuche gerade bewiesen habe, dafs Calomeldampf, und nicht Quecksilberdampf, kaltes Gold nicht angreift. V. Meyer nimmt an, dafs auch Sublimatdampf die Dissociation des Calomels nicht aufhebt, während der Verfasser der Ueberzeugung ist, dafs Sublimatdampf zum mindesten die Dissociation beeinflussen müsse, er also für die Dampfdichte des Calomels bei Gegenwart von Sublimatdampf eine höhere Zahl als 8,14, falls sonst Calomel im Dampfzustande vollkommen dissociirt ist, hätte finden müssen. V. Meyer führte für die vollkommene Dissociation des Calomeldampfes den Versuch ins Feld, dafs ein vorher auf 250° erhitztes Stück Aetzkali sich in Calomeldampf sofort mit gelbem Quecksilberoxyd beschlägt, während ein vorher in der Kälte mit schwarzem Quecksilberoxydul überzogenes Stück Aetzkali nach Einführung in einen auf 250° erhitzten Raum erst nach 15 Secunden sich gelb färbt. Sehr richtig wirft hierzu der Verfasser ein, dafs diese Zeit sicher gebraucht worden ist, um das in der Kälte mit Hg_2O überzogene Stück Kali auf 250° zu erhitzen, und dafs dann erst bei dieser Temperatur die Zersetzung zu HgO momentan eingetreten ist, da es bekannt ist, dafs Mercurooxyd sich schon bei 100° zu zersetzen beginnt. Die Diffusionsversuche Meyer's können nach des Verfassers Ansicht auch nicht für die vollkommene Dissociation des Calomeldampfes herangezogen werden, da das Erscheinen eines Quecksilberbeschlages neben Sublimat beim Erhitzen von Calomel in einem Glasgefäfse auf 420° nach Debray (Compt. rend. 83, 332) auf Corrodirung des Glases durch das Chlorid zu schieben ist. Bei Diffusion des Calomeldampfes durch ein Diaphragma ist endlich ein vollständiger Zerfall desselben so zu erklären, dafs zunächst nur eine geringe Dissociation eintritt, welche aber dadurch immer weiter fortschreitet, dafs die Spaltstücke, also hier Hg und $HgCl_2$, immer durch Diffusion dem Calomel entzogen werden, weshalb immer neue Mengen Calomel zerfallen können. Es braucht also in Wirklich-

keit die Dissociation des Calomeldampfes nur eine äufserst geringe zu sein. *Ltm.*

Victor Meyer. Ueber Calomel[1]). — Fileti (siehe vorhergehendes Referat) hatte aus dem Versuche, dafs Calomel sowohl als auch Quecksilberdampf bei Gegenwart von Sublimatdampf eine kalte Goldröhre nicht zu amalgamiren vermag, den Schlufs gezogen, dafs Quecksilber im Dampfe sich mit Sublimat zu Calomel vereinigt. Meyer weist dies mit dem Hinweise darauf zurück, dafs hier Fileti von vornherein annimmt, dafs Calomel im Dampfzustande zu existiren vermag, während er dies durch den Versuch erst beweisen wollte. Der Verfasser betont weiter, dafs gleichzeitige Anwesenheit von Sublimatdampf dann das Ergebnifs der Dampfdichtebestimmung des Calomels nicht beeinflufst, wenn letzteres im Dampfzustande vollständig dissociirt ist, während Fileti eine Beeinflussung annahm. Endlich weist der Verfasser darauf hin, dafs er durch seine Versuche nie auf die Werthigkeit des Mercuroions geschlossen habe. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über das Mercurochlorid, -bromid, -jodid und -oxyd[2]). — Die Bildungswärmen der Halogenmercuroverbindungen hat der Verfasser einmal nach denselben Methoden, wie diejenigen des Nitrates und Sulfates, bestimmt (vergl. das Referat S. 910), dann hat er weiter noch Mercuronitrat durch Chlorkalium in Mercurochlorid umgesetzt und für die Bildungswärme des letzteren gefunden: Hg_2 (flüssig) + Cl_2 (gasförmig) = Hg_2Cl_2 (fest) + 62,63 Cal. Beim Bromid hat er aufser den erwähnten Methoden noch die der Ueberführung des Mercurobromids durch Brom in Mercuribromid angewendet und erhalten: Hg_2 (flüssig) + Br_2 (flüssig) = Hg_2Br_2 (fest) + 49,05 Cal. Beim Mercurojodid sind zwei Formen, die gelbe und gelbgrüne, zu unterscheiden, welche verschiedenen Energieinhalt haben. Bei der Umsetzung des gelben Mercurojodids einmal mit Jodkalium, das andere Mal mit Jod in Jodkalium, ergiebt sich für die Bildungswärme des ersteren: Hg_2 (flüssig) + J_2 (fest) = Hg_2J_2 (gelb, fest) + 28,85 Cal. Bei der Umsetzung von Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure mit der äquivalenten Menge Jodkalium entsteht das gelbgrüne Mercurojodid, und es ist dessen Bildungswärme: Hg_2 (flüssig) + J_2 (fest) = Hg_2J_2 (gelbgrün, fest) + 28,55 Cal. Die Bildungswärme des Mercurooxydes hat der Verfasser durch Umsetzung des Mercurochlorids, des -sulfates und -acetates mit

---

[1]) Ber. 28, 364—366. — [2]) Compt. rend. 120, 1054—1057; Bull. soc. chim. [3] 13, 763—765.

Kaliumhydroxyd ermittelt: Hg_2 (flüssig) + O (gasförmig) = Hg_2O (fest) + 22,17 Cal. *Ltm.*

Masumi Chikashigé. Quecksilberperchlorate [1]). — Der Verfasser hat die Mercuri- und Mercurosalze der Ueberchlorsäure dargestellt, um ältere Angaben über dieselben, namentlich von Serullas, nachzuprüfen, und ist in einigen Punkten zu abweichenden Resultaten gekommen. Zur Gewinnung des *Mercuriperchlorats* hat er Quecksilberoxyd in wässeriger Ueberchlorsäure gelöst, bis sich basische Salze auszuscheiden begannen. Diese hat er abfiltrirt und das Filtrat nach Hinzufügen von wenig Ueberchlorsäure zuerst in geringer Hitze, dann im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt bis zur Krystallisation. Die Krystalle reagiren sauer auf Lackmus und lösen sich in wenig Wasser unverändert auf, beim Abdampfen der säurefreien Lösungen in der Hitze scheiden sich aber basische Salze aus, sie zerfliefsen an feuchter Luft und schmelzen in trockener Luft bei 34°. Ueber Schwefelsäure lassen sie sich nicht unverändert trocknen, es blühen basische Salze aus. Alkohol zersetzt das Salz in ein basisches Salz und scheidet aus der Lösung desselben Quecksilberoxyd aus. Die Zusammensetzung des Salzes ist $Hg(ClO_4)_2 + 6H_2O$, während Serullas kein Krystallwasser angiebt. In trockener Luft erhitzt giebt es schon bei 120° Wasser und Ueberchlorsäure ab und zerfällt bis 150° vollständig in ein basisches Salz, $Hg_3O_2(ClO_4)_2$, welches sich bis zum Siedepunkte der Schwefelsäure nicht weiter verändert. Bei Digestion der Lösung dieses Salzes mit Quecksilber entsteht das *Mercuroperchlorat* und wird bei schneller Verdunstung der Lösung im Vacuum in schönen Nadeln oder dickeren Prismen erhalten. Es hat die Zusammensetzung $(HgClO_4)_2 + 4H_2O$, während Roscoe 6 Mol. Krystallwasser angegeben hat. Die Verbindung reagirt neutral und zeigt beinahe dieselben Eigenschaften, wie das Mercurisalz. Von Alkohol wird die wässerige Lösung nicht, dagegen die Krystalle in basisches Salz zersetzt. Auch viel Wasser zersetzt unter Bildung schwarzer Verbindungen. Das Salz schmilzt nicht beim Erhitzen, giebt aber nach und nach Wasser und Säure ab, ohne dafs ein bestimmt zusammengesetztes basisches Salz entstünde. *Ltm.*

Henryk Arctowski. Vorläufige Untersuchungen über die Hydrolyse der wässerigen Lösungen des Quecksilberchlorids [2]). — Der Verfasser hat beobachtet, dafs auch Quecksilberchlorid ähn-

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1013—1017. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 178—189; Belg. Acad. Bull. [3] 29, 622—638.

lich wie die Chloride von Zinn, Antimon u. s. w. eine Hydrolyse erleiden kann, entgegen dem Berthelot'schen Princip der gröfsten Arbeitsleistung; denn

$$\left\{\begin{array}{l} HgCl_2 \text{ (gelöst)} + H_2O \text{ (flüssig)} = HgO \text{ (fest)} + 2\,HCl \text{ (gelöst)} - 19{,}4 \text{ Cal.} \\ \quad 59{,}6 \qquad\qquad\quad 69{,}0 \qquad\qquad\quad 30{,}6 \qquad\qquad 2 \cdot 39{,}3 \end{array}\right.$$

ist eine endothermische Reaction. In der That reagirt ja jede Sublimatlösung sauer gegen Lackmus, und wenn nur ein indifferentes Mittel vorhanden ist, welches die freiwerdende Säure bindet, wie z. B. Marmor oder Kalkspath, so tritt die Hydrolyse durch Ausscheidung von basischem Salze (Oxychlorid) in den Augenschein. Die Bildung dieser basischen Salze tritt um so schneller auf, je höher die Temperatur der Lösung ist. Sie entstehen nur in wässeriger Lösung; aber auch ohne Marmorzusatz ist die Hydrolyse, allerdings erst bei höherer Temperatur im Einschmelzrohre, zu beobachten. Der Marmor allein kann also die Ausscheidung basischer Salze wohl nicht bewirkt haben, es bleibt aber doch die Frage berechtigt, ob nicht eine Einwirkung des Glases namentlich bei dieser in niedrigeren Temperaturgraden so langsam verlaufenden Reaction mit in Betracht zu ziehen ist. *Ltm.*

Henryk Arktowski. Zur Krystallographie des Quecksilberchlorids[1]. — Étard sowohl (Compt. rend. **114**, 112) als der Verfasser beobachteten, dafs das Quecksilberchlorid aus seiner bei 200° gesättigten wässerigen Lösung nicht in der gewöhnlichen rhombischen, makroprismatischen Form, sondern in einer demselben System angehörigen brachyprismatischen krystallisirt. Es mufs diese Eigenthümlichkeit wahrscheinlich einer weitgehenden hydrolytischen Spaltung des Quecksilberchlorids bei dieser hohen Temperatur durch das Wasser zugeschrieben werden; denn bei 200° gesättigte Lösungen in Aether und Schwefelkohlenstoff liefsen beim Erkalten nur die gewöhnliche Form der Krystalle entstehen. Hoher Druck ohne Temperatursteigerung mit und ohne Gegenwart von Salzsäure oder Chlor bewirkt ebenso wenig eine abnorme Krystallisation. *Ltm.*

Burcker. Ueber die Conservirung von Sublimatlösungen[2]. — Sublimatlösungen werden durch Zusatz von 1 Proc. an Salzsäure oder Weinsäure, namentlich wenn dieselben im Dunkeln aufbewahrt werden, haltbarer gemacht. Durch wenig Eiweifs, Natriumcarbonat und Ammoniak tritt bei Gegenwart von Salzsäure oder einem Gemisch von Chlornatrium und Chlorammonium

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 27—30. — [2] Pharm. Zeitg. **40**, 234; Ref.: Chem. Centr. **66**, I, 967.

keine Fällung in Sublimatlösungen ein. Chlornatrium allein hindert die Fällung durch geringe Mengen von Soda und Eiweifs, Chlorammonium hindert sie durch wenig Eiweifs und Ammoniak. *Ltm.*

M. C. Schuyten. Einwirkung von Jod in statu nascendi auf Sublimat[1]). — Es ist bekannt, dafs Jodoform im Sonnenlichte freies Jod abscheidet. Der Verfasser mischte nun Jodoform mit Quecksilberchlorid und setzte das Gemisch dem Sonnenlichte aus, wonach er eine fast quantitative Ueberführung des Mercurichlorids in Jodid feststellen konnte. Freies Jod wirkt im Vergleiche zum nascirenden unter denselben Verhältnissen durchaus nicht quantitativ auf Mercurichlorid ein. Bei starkem Erhitzen der Mischung ist allerdings in den Sublimationsproducten neben Chlorid auch etwas Jodid nachzuweisen. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Halogensalzen[2]). — Für die Verbindungen von Quecksilbercyanid mit *Jodiden* der Alkali- und Erdalkalimetalle, welche durch langsames Eindunsten der gemischten Lösungen der Componenten auf dem Wasserbade entstehen, nimmt der Verfasser sowohl in Lösung als in festem Zustande die allgemeine Formel $Hg(CN)_2 . \overset{II}{M}(CN)_2 . HgJ_2 . n H_2O$ an, und zwar aus dem Grunde, weil die Lösung derselben mit Pikraten sofort Isopurpurate giebt, weil dieselbe rothes Lackmuspapier bläut, Eigenschaften, die den Alkali- und Erdalkalicyaniden, dagegen nicht den Schwermetallcyaniden zukommen, weil Säuren dieselben in festem oder gelöstem Zustande sofort in Jodquecksilber und Cyanwasserstoff zersetzen, weil endlich auch beim Erhitzen des trockenen Salzes Cyanwasserstoff und Jodquecksilber, bei stärkerem Erhitzen Cyan und Mercurojodid entstehen. Ebenso sprechen auch thermochemische Betrachtungen für diese Annahme; denn die Vereinigung der Doppelcyanide mit Jodquecksilber giebt + 2,15 Cal. im Mittel. Für die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit *Bromiden* ist dagegen im Wesentlichen die Doppelsalzformel $2 Hg(CN)_2 . \overset{II}{M}Br_2 . n H_2O$ anzunehmen, wenn vielleicht auch in geringer Menge die isomere Verbindung $Hg(CN)_2 . \overset{II}{M}(CN)_2 . HgBr_2 . n H_2O$ zugegen ist; denn die Lösung der Salze giebt mit Pikraten erst nach längerer Zeit eine ganz geringe Rothfärbung, dieselbe reagirt in der Kälte ganz schwach alkalisch, und beim schwachen Erhitzen der Salze schmelzen die Salze zunächst im Krystallwasser und geben nicht sofort Mercuribromid

---

[1]) Chemikerzeit. 19, 1683. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 17, 1087—1092.

ab. Es müfste auch die Bildung des Tripelsalzes aus Mercuribromid und den Doppelcyaniden $Hg(CN)_2 . \overset{II}{M}(CN)_2 . HgBr$ mit Wärmeabsorption (— 6,6 Cal.) vor sich gehen, während in der That + 1,1 Cal. hierbei abgegeben werden. Die Verbindungen des Cyanquecksilbers mit *Chloriden* verhalten sich noch ausgesprochener wie Doppelsalze $[2 Hg(CN)_2 . \overset{II}{M}Cl_2 . n H_2O]$ als die mit Bromiden, nur beim Erhitzen der Lösungen nähern sie sich den letzteren, wie auch durch thermochemische Betrachtungen bewiesen wird. *Ltm.*

Raoul Varet. Ueber die doppelten Umsetzungen zwischen Quecksilbercyanid und den Alkali- und Erdalkalimetallsalzen[1]. — Quecksilbercyanid giebt keine Doppelumsetzung mit Fluoriden, Chloriden, Sulfaten, Nitraten, Carbonaten, Acetaten und Pikraten, nur eine sehr geringe mit Bromiden; mit Jodiden sollen sich Tripelsalze, $Hg(CN)_2 . \overset{II}{Me}(CN)_2 . HgJ_2$, bilden (vergleiche das vorhergehende Referat); mit Sulfiden ist die Umsetzung vollständig. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbercyanides mit den Chloriden[2]. — Der Verfasser hat einige thermochemische Daten von Doppelsalzen des Quecksilbercyanids mit verschiedenen Chloriden ermittelt. Die Lösungswärme des Salzes $2 Hg(CN)_2 . 2 NaCl . 2,5 H_2O$ beträgt — 16,20 Cal., die Bildungswärme desselben aus den einfachen Salzen + 7,95 Cal. Dieselben Daten des Doppelsalzes $2 Hg(CN)_2 . 2 NH_4Cl . 1,5 H_2O$ sind — 14,80 Cal. resp. + 1,18 Cal.; dieselben von $2 Hg(CN)_2 . BaCl_2 . 5 H_2O$ sind — 17,1 Cal. resp. + 13,55 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . SrCl_2 . 6 H_2O$ sind — 15,80 Cal. resp. + 21,25 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . CaCl_2 . 6 H_2O$ sind — 14,20 Cal. resp. + 26,1 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . MgCl_2 . 6 H_2O$ sind — 9,9 Cal. resp. + 40,4 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 7 H_2O$ — 13,30 Cal. resp. + 23,8 Cal.; endlich von $Hg(CN)_2 . CdCl_2 . 2 H_2O$ — 9,30 Cal. resp. + 6,48 Cal. Dafs die Cyangruppe wirklich mit den Schwermetallen verbunden ist, wird dadurch bewiesen, dafs die Doppelsalze in der Kälte mit Pikraten keine isopurpursauren Salze geben. Nur in der Wärme tritt eine schwache Rothfärbung auf. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit den Bromiden[3]. — Der Verfasser ermittelte einige thermochemische Daten von Doppelsalzen des

[1] Compt. rend. 121, 501—502. — [2] Daselbst, S. 348—351; Bull. soc. chim. [3] 17, 1084—1087. — [3] Compt. rend. 121, 398—400; Bull. soc. chim. [3] 17, 1081—1084.

Quecksilbercyanids mit Bromiden (vergl. das vorhergehende Ref.). Von $2 Hg(CN)_2 . 2 NaBr . 4 H_2O$ ist die Lösungswärme — 24,14 Cal., die Bildungswärme aus den einfachen Salzen + 18,52 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . 2 NH_4Br . 2 H_2O$ — 20,97 Cal. resp. + 7,23 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . 2 LiBr . 7 H_2O$ — 18,31 Cal. resp. + 36,26 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . BaBr_2 . 7 H_2O$ — 20,98 Cal. resp. + 20,27 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . SrBr_2 . 6 H_2O$ — 18,60 Cal. resp. + 29,84 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . CaBr_2 . 7 H_2O$ — 19,82 Cal. resp. + 40,47 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . MgBr_2 . 8 H_2O$ — 15,97 Cal. resp. + 54,71 Cal.; von $2 Hg(CN)_2 . ZnBr_2 . 8 H_2O$ — 20,82 Cal. resp. + 31,15 Cal.; von $Hg(CN)_2 . CdBr_2 . 3 H_2O$ — 12,5 Cal. resp. + 10,5 Cal. Diese Doppelsalze des Quecksilbercyanids mit Bromiden geben im Gegensatze zu den analogen Salzen mit Chloriden schon in der Kälte eine geringe Rothfärbung mit Pikraten, ein Zeichen, dafs hier die Cyangruppe nicht so fest an das Quecksilber gebunden ist, wie bei den Chloriddoppelsalzen. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbercyanides mit den Jodiden [1]. — Die Doppelsalze des Quecksilbercyanids (vergleiche die vorhergehenden Referate) mit Jodiden geben im Gegensatze zu denen mit Chloriden und Bromiden sofort eine intensive Rothfärbung mit Pikraten, weshalb der Verfasser dieselben anders formulirt als jene. Der Verfasser hat auch hier einige thermochemische Werthe bestimmt. Das Salz $Hg(CN)_2 . 2 NaCN . HgJ_2 . 4 H_2O$ besitzt die Lösungswärme — 22,8 Cal. und die Bildungswärme aus Quecksilbercyanid und Jodnatrium + 24,7 Cal.; $Hg(CN)_2 . 2 NH_4CN . HgJ_2 . {}^1/_2 H_2O$ — 23,5 resp. + 15,0 Cal.; $Hg(CN)_2 . 2 KCN . HgJ_2 . {}^1/_2 H_2O$ — 24,8 resp. + 13,0 Cal.; $Hg(CN)_2 . 2 LiCN . HgJ_2 . 7 H_2O$ — 20,7 resp. + 50,0 Cal.; $Hg(CN)_2 . Ba(CN)_2 . HgJ_2 . 6 H_2O$ — 22,0 resp. + 31,6 Cal.; $Hg(CN)_2 . Sr(CN)_2 . HgJ_2 . 7 H_2O$ — 21,8 resp. + 41,8 Cal.; $Hg(CN)_2 . Ca(CN)_2 . HgJ_2 . 7 H_2O$ — 22,4 resp. + 49,5 Cal.; $Hg(CN)_2 . Mg(CN)_2 . HgJ_2 . 8 H_2O$ — 20,0 resp. + 69,1 Cal.; $Hg(CN)_2 . Cd(CN)_2 . HgJ_2 . 8 H_2O$ — 22,5 resp. + 17,3 Cal. Ob allerdings die Art der Formulirung als Tripelsalze richtig ist, mag dahingestellt bleiben, jedenfalls dürfte wohl nicht von der Reaction der Lösung des Doppelsalzes, welche doch nur von der Natur der Ionen abhängt, auf die Constitution des festen Salzes geschlossen werden. *Ltm.*

Raoul Varet. Ueber die isomeren Umwandlungen von Quecksilbersalzen [2]. — Der Verfasser hat die Wärmetönungen

---

[1]) Compt. rend. 121, 499—501; Bull. soc. chim. [3] 17, 1076—1081. — [2]) Compt. rend. 120, 1114—1115; Bull. soc. chim. [3] 13, 677—678.

bestimmt, welche beim Lösen der verschiedenen Modificationen des Mercurisulfids in einer concentrirten Lösung von Natriumsulfid in Natronlauge mit dem spec. Gew. 1,4 bei 15° auftreten, und gefunden: für das schwarze Quecksilbersulfid + 2,65 Cal., für das amorphe, rothe + 2,41 Cal. und für das krystallisirte, rothe + 2,35 Cal. Hieraus folgt, dafs bei der Umwandlung des schwarzen Sulfids in das amorphe, rothe + 0,24 Cal., bei der Umwandlung des schwarzen in das rothe, krystallisirte + 0,30 Cal. und bei der Umwandlung des rothen, amorphen in das rothe, krystallisirte + 0,06 Cal. entwickelt werden. *Ltm.*

C. Hoitsema. Das Gleichgewicht im System $HgO-SO_3-H_2O$ [1]. — Der Verfasser hat zunächst festgestellt, dafs in dem System $HgO-SO_3-H_2O$ nur folgende feste Phasen auftreten: $HgSO_4$ in feinen, farblosen, rhombischen Platten krystallisirt aus concentrirt schwefelsaurer Lösung, $HgO.SO_3.H_2O$ entsteht beim Hinzufügen von wenig Wasser zur vorigen Lösung in farblosen, rhombischen Säulen, $3HgO.SO_3$ bildet sich beim Fällen obiger Lösung mit mehr Wasser in kleinen, gelben, tetragonalen Kryställchen, endlich $3HgO.2SO_3.2H_2O$, ein zwischen den beiden letztgenannten stehendes, schon von Hensgen beobachtetes Salz, in farblosen, monoklinen Säulen. Ein in Dammer's Handbuch angeführtes Salz $4HgO.SO_3$ konnte der Verfasser nicht erhalten. Der Verfasser hat dann bei bestimmter Temperatur (25° und 50°) die Gleichgewichte zwischen flüssiger und fester Phase in dem Systeme systematisch durch stetige Veränderung der Componenten der flüssigen Phase untersucht und die hierzu gehörigen Isothermen aufgestellt, welche zeigen, dafs unter gewissen Bedingungen mehrere feste Phasen neben einander bestehen können, und auch sich an gewissen Stellen labile Gleichgewichtszustände bilden. Zu bemerken wäre noch, dafs bei 50° die feste Phase $HgO.SO_3.H_2O$ nicht auftritt. Aus den aufgestellten Diagrammen ergeben sich dann weiter diejenigen Schwefelsäureconcentrationen, welche die einzelnen festen Phasen unverändert aufzulösen im Stande sind. Ebenso erkennt man deutlich, dafs Wasser die feste Phase $HgSO_4$ nicht unverändert auflösen kann. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Dissociation von Mercurisulfat und -nitrat durch Wasser [2]. — Le Chatelier hat das Verhältnifs von durch Hydrolyse entstandener freier Schwefelsäure zu gelöstem Mercurisulfat, bei gleichen Mengen Wasser,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 651—677. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 38—41.

aber wechselnden Mengen des Salzes von Fall zu Fall bestimmt und eine Gesetzmäfsigkeit der Hydrolyse ermittelt. Der Verfasser hat die thermochemischen Verhältnisse dieser Hydrolyse für zwei Grenzfälle, wie sie von Le Chatelier ermittelt wurden, berechnet. Bei der Behandlung von 85,705 g $HgSO_4$ mit 1 Liter Wasser werden gelöst 13 g $HgSO_4$ und 59,605 g $3HgO.SO_3$ gefällt. Die ganze Reaction ergiebt nach Berechnung eine Wärmetönung von + 0,6713 Cal. Werden 850,9 g $HgSO_4$ mit 1 Liter Wasser behandelt, so lösen sich 307 g $HgSO_4$ und 445,9 g $3HgO.SO_3$ werden ausgeschieden. Die Reaction ergiebt + 8,505 Cal. Experimentell hat der Verfasser sodann die Wärmetönung bei Zersetzung eines Moleküls $HgSO_4$ durch 10 Liter Wasser zu + 2,38 Cal. ermittelt, während die Berechnung + 2,29 Cal. verlangt. Bei der Zersetzung von 1 Mol. $Hg(NO_3)_2 . {}^1/_2 H_2O$ durch 10 Liter Wasser wird Wärme absorbirt, die Reaction ergiebt — 1,2 Cal., während die Rechnung — 0,99 Cal. angiebt. Die Zersetzung des Mercurisulfates durch Wasser ist eine exothermische Reaction und zwar vollzieht sie sich, weil bei ihr die gröfste Wärmeentwickelung stattfindet; die Hydrolyse des Mercurinitrats ist zwar eine endothermische Reaction, sie geht aber trotzdem vor sich, weil sie von allen möglichen Reactionen mit der geringsten Wärmeabsorption verbunden ist. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Mercurinitrate[1]). — Das neutrale Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2 . {}^1/_2 H_2O$ hat der Verfasser durch Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure, Eindampfen der Lösung, schliefslich Eindunsten über gebranntem Kalk und längeres Liegen der erhaltenen Krystalle über Kalk gewonnen. Durch Messung der Lösungswärme des Salzes in Salpetersäure und der Wärmetönungen bei Umsetzung des Salzes mit Salzsäure resp. Cyanwasserstoffsäure und umgekehrt von Quecksilberchlorid resp. -cyanid mit Salpetersäure, endlich des Salzes mit Chlornatrium und umgekehrt von Quecksilberchlorid mit Natriumnitrat hat der Verfasser die Bildungswärme des neutralen Mercurinitrates zu: HgO (gefällt) + $2HNO_3$ (verdünnt) = $Hg(NO_3)_2 . {}^1/_2 H_2O$ (fest) + ${}^1/_2 H_2O$ (flüssig) + 7,36 Cal. oder Hg (flüssig) + N_2 (gasförmig) + $3O_2$ (gasf.) + ${}^1/_2 H_2O$ (flüssig) = $Hg(NO_3)_2 . {}^1/_2 H_2O$ (fest) + 58,36 Cal. ermittelt. Die gleichen Umsetzungen des dreibasischen Nitrates $3HgO.N_2O_5.H_2O$, dargestellt durch Behandlung des neutralen Nitrates mit Wasser und Waschen des gebildeten *weifsen* Körpers mit durch wenig Sal-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 65—68.

petersäure angesäuertem Wasser, mit Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure haben für dessen Bildungswärme: $3HgO$ (gefällt) + $2HNO_3$ (verdünnt) = $3HgO.N_2O_5.H_2O$ (fest) + 15,45 Cal. und für die Umwandlung des neutralen in das dreibasische Salz: $HgO.N_2O_5.{}^1/_2H_2O$ (fest) + $2HgO$ (gefällt) + $^1/_2H_2O$ (flüssig) = $3HgO.N_2O_5.H_2O$ (fest) + 8,09 Cal. ergeben. Gebunden an Quecksilber wird die Salpetersäure ebenso wie Schwefel-, Pikrin-, Essig- und Oxalsäure durch Chlorwasserstoff- und Cyanwasserstoffsäure vollständig verdrängt. *Ltm.*

L. de Koninck. Ueber die Einwirkung von Alkalinitriten auf Mercurosalze[1]). — Es ist bekannt, dafs Mercuronitrat und -chlorid durch Alkalinitrite zu metallischem Quecksilber reducirt werden, und man nahm an, dafs die Reaction folgendermafsen verläuft: $2HgCl + H_2O + NaNO_2 = 2Hg + 2HCl + NaNO_3$. Der Verfasser hat nun, ausgehend von der Thatsache, dafs Mercurisalze von Nitriten nicht reducirt werden, während im Allgemeinen Mercurisalze sich leichter zu Mercurosalzen, wie die letzteren zu Metall reduciren lassen, experimentell bewiesen, dafs die Reduction nach folgender Gleichung vor sich geht: $2HgNO_3 + 2NaNO_2 = Hg(NO_2)_2 + Hg + 2NaNO_3$. Er behandelte nämlich Mercuronitrat mit einer unzureichenden Menge Alkalinitrit, filtrirte das ausgeschiedene Quecksilber ab, fällte das Mercurosalz aus dem Filtrat mit Chlornatrium als Calomel und konnte nunmehr in dem Filtrate vom Mercurochlorid die Gegenwart von Mercurisalz und zwar als Nitrit deutlich nachweisen. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über Quecksilberoxydulsulfat, -nitrat und -acetat[2]). — Der Verfasser hat die Bildungswärme des Mercuronitrates $Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$, welches er durch Behandeln eines Ueberschusses von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in schönen, klaren Krystallen darstellte, bestimmt, indem er erstens dasselbe mit überschüssigem, gelöstem Jodkalium zu Quecksilber und Quecksilberjodid umsetzte, dann dieselbe Umsetzung nach vorheriger Lösung des Mercuronitrates in verdünnter Salpetersäure ausführte und schliefslich drittens noch durch Zufügung von Jod alles Quecksilber in Jodid überführte. Das Mittel aus diesen Bestimmungen giebt: Hg_2 (flüssig) + N_2 (gasförmig) + O_6 (gasf.) + $2H_2O$ (flüssig) = $Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$ (fest) + 69,4 Cal. Die Bildungswärme des Mercurosulfats, welches der Verfasser aus dem Nitrat durch Umsetzung mit

[1]) Chemikerzeit. 19, 750. — [2]) Compt. rend. 120, 997—1000; Bull. soc. chim. [3] 13, 759—763.

Natriumsulfat als weifses, amorphes Pulver gewann, ermittelte er durch Umsetzung desselben einmal mit Jodkaliumlösung, das andere Mal mit Jod in Jodkaliumlösung im Mittel zu: Hg_2 (flüssig) + S (fest) + O_4 (gasförmig) = Hg_2SO_4 (fest) + 175,0 Cal. Das Acetat stellte er auf analoge Weise wie das Sulfat her und ermittelte auch auf gleiche Art dessen Bildungswärme zu: Hg_2 (flüssig) + 2 C_2 (Diamant) + 2 H_3 (gasförmig) + 2 O_2 (gasf.) = $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ (fest) + 202,1 Cal. *Ltm.*

Silber.

Ernst Hasse. Ueber Entsilberung von Werkblei mit magnesiumhaltigem Zink [1]). — Eine gute Entsilberung des Werkbleies mit Hülfe von Zink wird durch Zusatz von 1/3 Proc. Magnesium zum Zink erreicht. Das Zink wird zunächst so mit Magnesium legirt, dafs man dasselbe gerade auf Schmelztemperatur hält, dann mit einer Zange das Magnesium schnell untertaucht und endlich durch Umrühren eine homogene Mischung erzeugt. Dem Werkblei wird dann 1 Proc. dieser Zink-Magnesiumlegirung zugesetzt, und die Temperatur unter kräftigem Rühren des Bades bis auf 500° gesteigert. Dann läfst man ruhig abkühlen, bis sich der Zinkschaum abscheidet, welcher zunächst unter Mitnahme von möglichst wenig Blei abgehoben wird. Wenn sich dann das Bleibad so weit abgekühlt hat, dafs die Oberfläche einfriert, wird wieder Feuer gegeben, bis dieselbe wieder abgeschmolzen ist, und der sich nun abscheidende Zinkschaum unter Mitnahme reichlicher Bleimengen sorgfältig abgehoben. Ein Umrühren des Bleibades nach dem Wiederschmelzen ist zu vermeiden, weil sonst der silberhaltige Zinkschaum eingerührt wird und nicht wieder zur Abscheidung gelangt. Es gelingt so bei einiger Uebung des Arbeiters, das Blei von einem Silbergehalte von 0,0392 Proc. bis zu einem solchen von 0,0010 Proc. und noch niedriger zu bringen. *Ltm.*

George Faunce. Elektrometallurgie in ihrer Anwendung zur Raffination von Silber und gelegentlich von anderen Metallen [2]). — Nach einer kurzen geschichtlichen und ausführlicheren Einleitung über das Wesen und die Gesetze des elektrischen Stromes kommt der Verfasser auf den Möbiusprocefs zur elektrolytischen Gewinnung von *Silber* und *Gold* zu sprechen. Diese werden zunächst aus silber- und goldhaltigem Blei durch Ausschmelzen

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 54, 321—322. — [2]) J. Frankl. Inst. 140, 287—308.

mit Zink, wodurch das letztere mit den edlen Metallen an die Oberfläche des Schmelzflusses geht, gewonnen. Die abgezogene goldhaltige Silber-Zink-Blei-Legirung wird auf hohe Temperaturen erhitzt, wodurch das Zink abdestillirt. Durch Kupellation wird dann das Blei als Glätte und die Hauptmenge der übrigen Verunreinigungen (Kupfer und Wismuth) entfernt. Das so gereinigte goldhaltige Silber wird nun in flache Platten ausgewalzt, die man als Anoden umhüllt mit einem Musselinbeutel in einen Elektrolyten, bestehend aus Silber- und Kupfernitrat mit $^1/_2$- bis 1 proc. Salpetersäure, einbringt. Der Säuregehalt ist so bemessen, dafs gerade kein Kupfer durch den Strom ausgeschieden wird. Als Kathoden dienen dünne Tafeln von reinem Silber, wobei vier dieser Kathoden mit drei Anoden abwechseln. Es wird eine Stromstärke von 180 Amp. oder Stromdichte von 18 Amp. pro Quadratfufs angewendet, und es sollten 1219,28 kg Silber pro Tag gewonnen werden. Dieser theoretische Werth wird natürlich nicht erreicht, da mannigfache Unterbrechungen des Betriebes wegen Ersatzes der Anoden u. s. w. nöthig sind. Eine Anode wird in $2^1/_2$ Tagen aufgelöst. Das an der Kathode niedergeschlagene Silber wird gut gewaschen und dann eingeschmolzen, es besitzt einen Gehalt von 999 bis $999^1/_2$ fein. Der an der Anode übrig bleibende Goldschlamm wird geschmolzen und durch Säure vom Silbergehalt geschieden. Das erhaltene Gold hat eine Feinheit von 996 bis 998. Nach und nach reichert sich das Bad an Kupfer und Blei an und es ist nöthig, einen Theil der Lösung abzuziehen und nach Fällung des Silbers als Chlorid von Kupfer und Blei zu befreien. Der elektrolytische Procefs zur Gewinnung reinen *Kupfers* beruht auf ähnlichen Principien. Als Anoden dienen unreine Kupferplatten, als Kathoden solche von reinstem Kupfer. Die Elektroden liegen theils horizontal und sind durch Baumwollenzeug, welches das ungelöst bleibende Metall der Kathoden festhält, von einander getrennt (Smithsprocefs), theils sind sie, wie beim Möbiusprocefs, senkrecht angeordnet (Haydensprocefs). Die Anodenplatten sind bedeutend gröfser und dicker als beim Möbiusprocefs, sie werden in ungefähr zwei Monaten gelöst. Da die angewendete Stromdichte eine geringe ist, scheidet sich das Kupfer als zusammenhängender Ueberzug auf den Kathoden aus, welcher in manchen Werken abgelöst wird, worauf die Kathode wieder benutzt wird. Die Gewinnung des Kupfers in Deutschland geschieht nach zwei verschiedenen Methoden. Nach Siemens wird das Kupfererz mit einer neutralen Ferrisulfatlösung ausgelaugt, welches Cupri- und Cuprosulfid,

endlich auch metallisches Kupfer in Cuprisulfat umwandelt, während es selbst in Ferrosulfat übergeht. Die Lauge, welche Cupri- und Ferrosulfat enthält, wird mit wenig Schwefelsäure versetzt und wandert continuirlich in den Kathodenraum der Zersetzungszelle, wo das Kupfer niedergeschlagen wird, und von da in den Anodenraum, in welchem durch den Sauerstoff an der Anodenkohle das Ferrosulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure wieder in Ferrisulfat übergeht. Von hier geht die Lösung wieder zur Laugung neuer Mengen Erzes zurück. Höpfner wendet zur Laugung eine Lösung von Cuprichlorid in concentrirter Kochsalz- oder Chlorkaliumlösung an. Hierbei entsteht eine Lösung von Cuprochlorid, aus welcher natürlich durch dieselbe Strommenge doppelt so viel Kupfer gewonnen werden kann, als aus einer Cuprisalzlösung. Auch hier nimmt die Lösung denselben Weg wie im Siemensproceſs. An der Kathode scheidet sich das Kupfer aus. Im Anodenraum entsteht, da an der Anode sich Chlor bildet, aus Cuprochlorid Cuprichlorid, welches zur Auslaugung neuer Mengen Erzes dient. In der Metallurgie des *Aluminiums* sind durch Anwendung des elektrolytischen Verfahrens alle älteren Processe verdrängt worden, und das Metall sehr wohlfeil geworden. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith, die Elektroden bestehen aus Kohlestäben. Ein Proceſs zur elektrolytischen Gewinnung von *Blei* ist zwar mit groſsem Erfolg von Keith ausgearbeitet worden, aber die Kosten desselben sind so groſs, daſs er sich nicht rentirt hat. *Zink* läſst sich auf gewöhnlichem Wege so billig gewinnen, daſs ein elektrometallurgischer Proceſs, wegen des hohen Energieaufwandes, nicht concurriren kann. *Ltm.*

Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate Limited. Verfahren zur Entsilberung von Werkblei und zur Gewinnung von Raffinadblei und Chlor[1]). — Das Werkblei wird zunächst in Bleioxyd umgewandelt, und letzteres durch Behandeln mit Salzsäure in Bleichlorid übergeführt, aus welchem das Chlorsilber durch Auslaugen mit Kochsalzlösung entfernt wird. Das zurückbleibende Bleichlorid wird sodann durch Elektrolyse auf feurigflüssigem Wege in metallisches Blei von groſser Reinheit und in Chlor zerlegt. *Op.*

J. A. Mays. Verfahren zum Entsilbern und Reinigen von Blei[2]). — Das silberhaltige Blei wird in geschmolzenem Zustande von der Mitte her durch ein Rohr einem mit geschmolzenem Zink

[1]) D. R.-P. Nr. 78896. — [2]) D. R.-P. Nr. 78706.

gefüllten Behälter, welcher schnell rotirt, zugeführt, worauf das Blei durch die Schleuderkraft durch das durch ein Rohr zugeführte Zink hindurch nach der Peripherie des Behälters getrieben wird und von hier durch schräg nach oben gerichtete Rohre in einen Behälter gelangt, während das silberhaltige Zink durch ein Rohr in einen zweiten Sammler geführt wird. *Op.*

J. A. Mays. Trennung und Reinigung von Metallen[1]. — Man läfst geschmolzenes Werkblei durch geschmolzenes Zink tropfenweise passiren, wobei das Zink die Edelmetalle aus dem Blei aufnimmt. *Op.*

Wilhelm Venator. Rückgewinnung von Silber aus silberhaltigen Lösungen[2]. — Die saure Flüssigkeit wird mit Pottasche neutralisirt und das Silber mit Chlorkalium gefällt. Das Chlorsilber wird nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, um Chlorblei zu entfernen, mit Kochsalzlösung und Quecksilber (8 bis 10 Thle. auf 1 Thl. Silber) verrührt und dann bei etwas erhöhter Temperatur durch blankes Eisenblech reducirt. Das Silberamalgam wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, von überschüssigem Quecksilber mittelst Pressen durch Leder befreit, in einer eisernen Retorte ausgebrannt und endlich mit Borax umgeschmolzen. Die Salzlösung wird auf Salpeter verarbeitet. Man kann aber auch die ursprüngliche saure Lösung destilliren, um die überschüssige Salpetersäure zu gewinnen, und den Destillationsrückstand, wie beschrieben, auf Silber verarbeiten. *Ltm.*

F. L. O. Wadsworth. Bemerkungen über Versilberungsflüssigkeiten und Versilberung[3]. — Das Haupterfordernifs für das Gelingen der Versilberung auf Glas ist die vorzügliche Reinigung der zu versilbernden Fläche. Am besten wird dieser Zweck erreicht, wenn zunächst diese Fläche mit heifser, starker Seifenlösung gewaschen und dann mit einem baumwollenen Trockenbausch tüchtig abgerieben wird. Hierauf ist dieselbe in starker Salpetersäure abermals mit einem ähnlichen Baumwollenbausch nach vorherigem Waschen mit Wasser, hierauf in starker Kalilauge zu reiben. Zuletzt wird ausgiebig, am besten mit destillirtem Wasser gespült und sofort, ohne ein Waschen mit Alkohol vorzunehmen, die Versilberung ausgeführt. Wenn es sich um Herstellung einer starken, fest haftenden Schicht handelt, ist ein Recept von Brashear besonders zu empfehlen. Die Silberlösung wird so hergestellt, dafs man zunächst verdünntes Ammoniak zu

---

[1] Engl. Pat. Nr. 8964; Chem. Soc. Ind. J. 13, 815. — [2] Chemikerzeit. 19, 77—78. — [3] Zeitschr. Instrumentenk. 15, 22—27.

einer Silbernitratlösung 1:100 zugiebt, bis sich das ausgeschiedene Oxyd eben wieder gelöst hat. Dann wird reine Aetzkalilösung (0,5 g KOH auf 1 g $AgNO_3$) zugesetzt und ein etwa gebildeter Silberoxydniederschlag mit Ammoniak so weit weggebracht, dafs eben noch eine geringe Menge desselben ungelöst bleibt. Nach Filtration wird dann eine entsprechende Menge Reductionsflüssigkeit, welche 90 g Zucker, 4 ccm HNO_3 (spec. Gew. 1,22), 175 ccm Alkohol und 1000 ccm H_2O enthält, zugesetzt, und die Glasplatte am besten mit der zu versilbernden Fläche nach oben unter fortwährender Bewegung des Gefäfses 10 bis 15 Minuten darin belassen. Bad und Spiegel müssen hierbei dieselbe Temperatur, am besten 15 bis 20°, besitzen. Dann wird die versilberte Fläche mit einem Trockenbausch heftig gerieben und endlich sehr gut gewaschen. Handelt es sich um Herstellung dünnerer Spiegelflächen, so ist als Reductionsflüssigkeit die aus Silbernitrat und Seignettesalz hergestellte vorzuziehen. *Ltm.*

A. und L. Lumière. Herstellung silberbelegter Spiegel auf kaltem Wege[1]). — 100 ccm 10proc. Silbernitratlösung werden langsam mit der gerade nöthigen Menge Ammoniak versetzt, um eine klare Lösung zu erzielen, und auf 1000 ccm verdünnt. Diese Lösung wird mit der Hälfte ihres Volumens 10proc. Formaldehydlösung gemengt. Die Platte wird höchst sorgfältig gereinigt und mit dieser Lösung begossen, worauf sich innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine glänzende Schicht Silber auf dem Glase bildet. *Ltm.*

Hans Boas. Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege[2]). — Bekanntlich werden verschiedene Metalle, namentlich die Edelmetalle, wenn sie als negative Elektrode in einer Geisler'schen Röhre eingeschlossen sind, beim Durchgang eines elektrischen Stromes von hoher Spannung verflüchtigt und als Spiegel von hohem Glanze auf der Innenwand der Glasröhre niedergeschlagen. Diese Metallzerstäubung findet nach allen Seiten hin gleichmäfsig statt. — Nach vorliegendem Patent ist dieses Verhalten der Edelmetalle dadurch zur Herstellung von Metallspiegeln geeignet gemacht, dafs zwischen beiden Elektroden die zu überziehende Platte aus Glas oder dergleichen angeordnet wird, und die dieser parallel gerichtete Kathodenplatte auf der Rückseite durch einen Isolator derart geschützt wird, dafs nach dieser Seite hin kein Metall zerstäuben kann, sondern dafs alle

---

[1]) Centralbl. 1895, II, S. 190—191; Ref.: Jahrb. Phot. u. Reprod.-Techn. 1895, S. 245—246. — [2]) D. R.-P. Nr. 82 247.

Metalltheilchen in der Richtung nach dem zu belegenden Körpern sich hinbewegen und auf demselben ablagern müssen. *Op.*

Fannie T. Littleton. Eine bemerkenswerthe molekulare Aenderung in einem Silberamalgam[1]). — Die Verfasserin hat beobachtet, dafs ein Silberamalgam, erhalten durch Zusammenreiben der chemisch reinen Componenten, wobei Temperaturerhöhung bei der angewendeten Menge Substanz um ungefähr 40° eintritt, beim Erwärmen bis ca. 300° und nachherigem Wiederabkühlen eine eigenthümliche Volumvergröfserung erfährt und aufserdem aus dem halbflüssigen Zustand in den krystallinischen übergeht. Die gröfste Volumvergröfserung, nämlich um $33^1/_3$ Proc., erfährt ein Silberamalgam mit 11,87 Proc. Silber, welches der Formel $AgHg_4$ entspricht. Bei der Umwandlung wird eine geringe Menge Sauerstoff, welcher wohl occludirt war, abgegeben. Während die Dichte des halbflüssigen Amalgams 13,3 bis 13,4 beträgt, ist die des umgewandelten, krystallinisch gewordenen 9,1 bis 9,2; indefs ist dieselbe bei dem letzteren der vielen Hohlräume wegen schwer zu bestimmen. Durch sorgfältiges Zerreiben des harten Amalgams in einem Mörser geht dasselbe wieder in den ursprünglichen Zustand über. Das Verhalten des Silbers bei der Amalgamation und beim Erhitzen seines Amalgams steht in Analogie zum Verhalten von Kalium und Natrium und, wenn auch nicht so augenfällig, von Kupfer. *Ltm.*

H. J. Fowler und P. J. Hartog. Notizen über bestimmte Silberlegirungen[2]). — Die Verfasser haben Versuche angestellt, Silberlegirungen darzustellen, welche an schwefelhaltiger Luft nicht anlaufen oder wenigstens sich von den entstandenen Flecken leichter reinigen lassen, als reines Silber, und aufserdem elektrolytisch abscheidbar sein sollten. Es werden zunächst einige Legirungen des Silbers mit Zink, Nickel, Aluminium, Zinn, Nickel und Zink, Kupfer und Zink mit ihren Eigenschaften (Farbe, Dehnbarkeit) beschrieben. Den Verfassern ist es aber nicht gelungen, aus gemischten Salzlösungen obiger Metalle mit bekanntem Gehalte Legirungen elektrolytisch zu gewinnen; es schied sich stets fast reines Silber mit höchstens einigen Zehntel Procent Zink, Kupfer oder Aluminium ab. Pettigrew weist in der Discussion darauf hin, dafs elektrolytisch Silber-Cadmium-Legirungen von ganz verschiedenem Gehalte auch technisch gewonnen worden sind, welche sich in schwefelhaltiger Luft vortheilhafter verhalten als reines Silber. Er habe auch elektrolytisch Zink-Silber-

[1]) Chem. Soc. J. 67, 239—242. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 243—245.

Legirungen mit 5 bis 7 Proc. Zink, ja aus geschmolzenen Salzen sogar Silber-Aluminium-Legirungen erhalten können. *Ltm.*

Cora Walker. Chemische Zusammensetzung zweier Silberornamente von Inkagräbern in Chimbote, Peru [1]). — Die Verfasserin hat einige Silberornamente, welche in Inkagräbern gefunden worden sind, auf ihre Zusammensetzung untersucht. Das eine war mit einer Kruste umgeben, welche für sich geprüft wurde. Die Kruste des wohl an einem Kleidungsstücke befestigt gewesenen Ornamentes wurde mit verdünntem Ammoniak entfernt, sie enthielt 0,43 Proc. AgCl, dann 0,83 Proc. grünes, basisches Kupfercarbonat, endlich 1,15 Proc. kieselhaltige Materie, im Ganzen betrug die Kruste 2,41 Proc. des Gesammtgewichtes des Ornamentes. Das von der Kruste befreite Ornament enthielt 85,24 Proc. Ag; 13,96 Proc. Cu; 0,15 Au. Das andere, ringförmige Ornament, welches eine Löthstelle aufwies, enthielt 25,51 Proc. Ag; 72,09 Proc. Cu; 0,25 Proc. Au; 1,21 Proc. Fe; 0,50 Proc. Zn und 0,10 Proc. Pb, hatte aber trotz des geringen Silbergehaltes eine weifse Farbe. Die Verfasserin ist wegen des geringen Goldgehaltes, den die Ornamente aufweisen, der Ansicht, dafs die Inkas das in den Anden gediegen vorkommende Silber zu ihren Ornamenten nach einfacher Schmelzung verwendet haben. *Ltm.*

Ernst Cohen. Die Löslichkeit der Silberhalogensalze in verschiedenen Lösungsmitteln und ein dabei auftretendes Gleichgewicht [2]). — Valenta hatte gefunden, dafs sich im Natrium- und Ammoniumthiosulfat nicht die der Gleichung $3 Na_2S_2O_3 + 2 AgCl = (AgNaS_2O_3)_2 . Na_2S_2O_3 + 2 NaCl$ entsprechende Menge Halogensilber löst, wenn man eine Lösung von Thiosulfat mit einem Ueberschufs des Silbersalzes schüttelt. Der Verfasser hat nun durch den Versuch bewiesen, dafs dies wohl der Fall ist, wenn man einen Ueberschufs des Silbersalzes vermeidet, indem sich dann das in der Gleichung angegebene leicht lösliche Salz $(AgNaS_2O_3)_2 . Na_2S_2O_3$ bildet, dafs sich aber, sobald man zur Lösung dieses Salzes einen Ueberschufs des Halogensilbers bringt, ein schwer lösliches Doppelsalz $AgNaS_2O_3$ ausscheidet. Es sind also alle bisher angegebenen Löslichkeitstabellen von Halogensilber in Thiosulfaten zu verwerfen. Weiter hatte Valenta gefunden, dafs sich nicht die der Gleichung $2 KCN + AgCl = KAg(CN)_2 + KCl$ entsprechende Menge Halogensilber in Cyankaliumlösung löst, wenn ein Ueberschufs von AgCl angewendet wird. Der Verfasser hat gezeigt, dafs dies wohl der Fall

[1]) Chem. Soc. J. **67**, 242—245. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 61—69.

ist, wenn man einen Ueberschuſs von Halogensilber vermeidet. Ein Ueberschuſs von Chlorsilber bildet aus dem löslichen Doppelsalz $KAg(CN)_2$ das unlösliche $AgCN$, aber nicht quantitativ. Vielmehr stellt sich ein von der Temperatur abhängiger Gleichgewichtszustand ein nach der Gleichung: $KAg(CN)_2 + AgCl \rightleftarrows 2AgCN + KCl$. Alle bisherigen Löslichkeitstabellen von Halogensilber in Cyankaliumlösung sind also zu verwerfen. *Ltm.*

Ernst Cohen. Die Einwirkung von Wasserstoff auf Bromsilbergelatineplatten [1]). — Da bekanntlich Wasserstoff bei Gegenwart von Platin bei genügend hohem Drucke Metallsalzlösung zu Metall reducirt, so untersuchte der Verfasser, ob derselbe auch in Anwesenheit von Platinsalzen bei gewöhnlichem Atmosphärendruck auf das Bromsilber einer Trockenplatte einwirkt. Durch eine mit etwas Platinchloridlösung versetzte Natronlauge leitete der Verfasser Wasserstoff und brachte Bromsilbergelatineplatten in diese Lösung. Nur bei Anwesenheit von Platinchlorid, auch sehr geringe Mengen desselben, tritt sowohl im Lichte, als bei Lichtabschluſs durch Wasserstoff Reduction des Bromsilbers ein. *Ltm.*

A. Ditte. Ueber einige Eigenthümlichkeiten des Silbersulfids [2]). — In einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumsulfid verwandelt sich Silbersulfid unter Lichtabschluſs in der Kälte in kleine granatrothe Krystalle von der Zusammensetzung $4Ag_2S.K_2S.2H_2O$, dagegen erst in einer heiſs concentrirten Lösung von Natriumsulfid in ein Salz $3Ag_2S.Na_2S.2H_2O$. Beide werden durch Wasser sofort in flockiges, schwarzes Silbersulfid zersetzt. Wenn eine Flüssigkeit angewendet wird, die weder Silbersulfid noch das Doppelsalz zersetzt, höchstens ein wenig von dem letzteren löst, so ist es möglich, krystallisirtes Silbersulfid zu erhalten. Dies ist dem Verfasser in der That mit einer 350 g K_2S im Liter enthaltenden Flüssigkeit, welche er mehrere Tage mit Ag_2S auf 20° oder kürzere Zeit auf höhere Temperaturen erwärmte, gelungen. Er erhielt auf diese Weise kleine, grauschwarze Krystalle, welche dem natürlichen Silberglanz vollkommen gleichen. *Ltm.*

G. Bodländer. Die Zusammensetzung des Polybasits [3]). — Krystalle des Polybasits von Quespisiza in Chile, welche mit Proustit, Pyrit und Quarz zusammen vorkommen, wurden nach sorgfältiger Trennung von den begleitenden Mineralien analysirt und ergaben für Ag = 67,95 Proc.; Cu = 6,07 Proc.; Pb = 0,76 Proc.;

---

[1]) Maandbl. Natuurw. 19, 87—89; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 716. — [2]) Compt. rend. 120, 91—93. — [3]) Jahrb. Mineral. 1895, I, S. 98—100.

As = 3,88 Proc.; Sb = 5,15 Proc.; S = 16,37 Proc., wonach sich das Molekularverhältnifs der Sulfide ein- und zweiwerthiger Metalle, zu denen dreiwerthiger $R_2S : R_2S_3 = 7,74 : 1$ berechnet. R. Rose hatte für den Polybasit die Formel $(AsSb)_2S_3 . 9(AgCu)_2S$ aufgestellt, aber auch in den von anderen Forschern analysirten Polybasiten schwankt dieses Verhältnifs mit einer Ausnahme nur zwischen 7,22 : 1 und 8,82 : 1. Isomorphe Mischungen von $As_2S_3 . 9R_2S$ und $Sb_2S_3 . 7R_2S$ können wohl deshalb nicht allein vorliegen, weil das Verhältnifs von Säure zur Base sich nicht mit dem deckt, welches sich aus dem Verhältnifs von Arsen zu Antimon ergiebt. Der Verfasser nimmt deshalb an, dafs vielleicht aufserdem noch Verbindungen der Formeln $Sb_2S_3 . 9R_2S$ und $As_2S_3 . 7R_2S$ eingetreten sind, hält aber die Frage nach der rationellen Zusammensetzung des Polybasits noch nicht für gelöst. *Ltm.*

A. Reychler. Zur Constitution der Silberammoniakverbindungen[1]). — Der Verfasser wendet sich gegen die Silberammoniumtheorie der Ammoniaksilberverbindungen auf Grund physikochemischer Untersuchungen. Durch die Gegenwart von 2 Mol. Ammoniak im Silbernitrat oder 4 Mol. im Sulfat wird der Gefrierpunkt der Lösung der Silbersalze nicht wesentlich herabgedrückt und ebenso auch die Leitfähigkeit kaum verändert, dagegen sinkt der Gefrierpunkt bedeutend und steigt die Leitfähigkeit, wenn noch ein weiteres Ammoniakmolekül hinzutritt, ein Beweis dafür, dafs wohl 2 Mol. Ammoniak sich mit dem Silbernitrat, resp. 4 Mol. mit dem Sulfat zu einem Molekulcomplex vereinigen können, dagegen ein weiteres nicht aufgenommen wird. Die Kupfersalze verhalten sich dagegen abweichend; durch Aufnahme von 4 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Sulfat oder Nitrat wird sowohl der Gefrierpunkt der Lösung herabgedrückt, als auch besonders die Leitfähigkeit erhöht. Der Verfasser discutirt dann mehrere Formeln, stöfst hierbei aber immer auf Schwierigkeiten. Er kommt schliefslich zu der Ueberzeugung, dafs Ammoniak neben dem Wasser für die Salze als dissociirendes Lösungsmittel fungirt, welches für den Fall der Krystallisation als Krystallammoniak mit in den Molekulcomplex eintritt. *Ltm.*

L. Spiegel. Magnesiumsilbernitrit[2]). — Löst man äquimolekulare Mengen von Magnesiumnitrit und Silbernitrit in kochendem Wasser, so scheidet sich sowohl beim Erkalten der Lösung, als auch nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade bis

---

[1]) Ber. 28, 555—558; Bull. soc. chim. [3] 13, 386—392. — [2]) Chemikerzeitung 19, 1423.

zur Syrupconsistenz nach dem Erkalten Silbernitrit aus, beim weiteren Eindunsten der Lösung aber im Vacuumexsiccator aus dunklem Glase entsteht eine strahlig-krystallinische Masse, die nach geeignetem Trocknen die Zusammensetzung $19 Mg(NO_2)_2 . AgNO_2 . 50 H_2O$ zeigt (sollte die Substanz wirklich einheitlich sein? Der Ref.). Die Lösung des Salzes ist sehr lichtempfindlich, sie schwärzt sich schnell am Lichte. *Ltm.*

Gold.

Marc Merle. Uebersicht der Fortschritte, welche bezüglich der Behandlung der Goldmineralien verwirklicht worden sind [1]). — Der Verfasser beschränkt sich auf Aufzählung derjenigen Methoden, welche zur Behandlung solcher Erze dienen, deren Goldgehalt sich der Amalgamation entzieht, also hauptsächlich der pyritischen Erze und der Schliege. Zur Vorbereitung dieser Erze gehört vor allen Dingen die Röstung, deren Art sich nach der Beschaffenheit der Erze richtet, und eine vorhergehende entsprechende Zerkleinerung der Mineralien. Die Röstung dient einmal zur Oxydation der Sulfide und Entfernung des Arsens, und zweitens zur vollständigen Ueberführung der Sulfide, Sulfate, Arsenite und Arseniate in Oxyde. Man unterscheidet einfache Calcination oder schwache Röstung, oxydirende Röstung und Todtröstung. Der *Pyrit* bedarf hoher Temperatur und einer grofsen Menge Luft, doch darf die Temperatur nicht so hoch steigen, dafs sich Fe_3O_4 Magneteisenstein bildet. Bei ungenügendem Luftzutritt würde sich leicht schmelzendes Ferrosulfid bilden. *Arsenkies* dagegen darf nicht zu oxydirend geröstet werden, da sich sonst mit den Schwermetallen auch bei hoher Temperatur nicht zersetzbare Arseniate bilden würden. Dasselbe gilt in erhöhtem Mafse für *antimon*haltige Kiese. *Bleiglanz* erfordert eine sehr sorgfältige Röstung wegen Bildung leicht schmelzender Verbindungen. *Zinkblende* dagegen verlangt eine sehr hohe Temperatur und sehr kräftige Oxydation. Um die richtige Art der Röstung zu erreichen, sind nun die verschiedensten Oefen construirt worden, welche vom Verfasser an der Hand von Abbildungen eingehend beschrieben werden. Die Construction eines solchen würde dann der Vollkommenheit am nächsten kommen, wenn die folgenden Bedingungen annähernd erfüllt werden: Möglichste Vermeidung von Handarbeit durch automatische Beschickung

---

[1]) Monit. scientif. [4] 9, 695—701 u. 773—789.

und Entleerung und durch geschickte Benutzung des Eigengewichtes des Minerals, um die Fortbewegung desselben im Ofen zu bestimmen; Beschränkung der beweglichen Theile und der Kraft, welche deren Bewegung besorgt und dabei möglichste Einfachheit der Construction; Benutzung der Verbrennungswärme des Minerals, um Heizmaterial zu sparen und Verwendung der Abwärme zum Vorwärmen der Verbrennungsluft; Möglichkeit der innigsten Berührung des Erzes mit der Verbrennungsluft; Aufarbeitung aller bei der Röstung auftretenden Producte. Um den für ein unbekanntes Erz nöthigen Grad der Röstung zu finden, unternimmt man Proben, indem man die Erhitzung 1. bis zu dunkler Rothgluth, 2. von Kirschrothgluth bis nach und nach zu heller Rothgluth, 3. direct bis zu heller Rothgluth zwei Stunden lang vornimmt. Auch um zu erfahren, wie weit eine Zerkleinerung des Erzes zu treiben ist, dann ob irgend eine chemische Behandlung (Laugung oder Amalgamation) der *Chloration* oder *Bromation* voraufzugehen hat und wie lange dieselbe auszudehnen ist, mufs eine Probechloration nach verschiedenartiger Vorbehandlung des Erzes vorgenommen werden. Diese wird so ausgeführt, dafs man das Erz nach entsprechender Vorbereitung in Druckflaschen mit Chlorkalk und Salz- oder Schwefelsäure behandelt entweder unter Bewegung des Gefäfses oder auch ohne dieselbe je nach der Art des Erzes. Unter Umständen mufs der Chloration noch eine chlorirende Röstung vorausgehen, um einem übermäfsigen Verbrauche an Chlorkalk vorzubeugen. Durch die chlorirende Röstung werden Sulfate und Oxyde von Zink, Kupfer, Calcium, Magnesium u. s. w., welche sonst bei der Chloration Chlor aufnehmen würden, in Chloride übergeführt. Der *Cyankalilaugung*, welche mit den Schliegen (concentrates) und den tailings vorgenommen wird, hat eine Probe vorauszugehen, ob das betreffende zu laugende Erz das Gold in feinen oder gröberen Partikeln enthält, ob dasselbe sauren oder neutralen Charakter besitzt (unter saurem Erze versteht man ein solches, welches durch Röstung Substanzen enthält, die durch Einwirkung der schwefligen Säure entstanden sind, wie hauptsächlich Ferrosulfat und basische Eisensalze), und ob es noch andere Metalle enthält, welche Affinität zum Cyan besitzen, zu denen in erster Linie das Kupfer gehört. Im Allgemeinen brauchen die tailings des Witwaterrandes, da sie sehr fein vertheilt sind, eine geringere Laugezeit (12 Stunden) als die stark pyrithaltige Schliege, welche grobe Partikel enthält. Die Laugung selbst geht im Witwatersrand so vor sich, dafs man die aus Holz, Backsteinen oder Cement bestehenden Laugebottiche, die sehr verschiedene

Gröfse besitzen, bis 4 oder 5 cm vom oberen Rande mit den tailings anfüllt und eine starke, 0,3 proc. Cyankaliumlösung einlaufen läfst, bis das Erz gerade bedeckt ist. Nach 12 Stunden ersetzt man diese starke Lauge durch eine schwächere, 0,15 proc. und wäscht endlich nach ein- bis zweistündiger Einwirkung mit Wasser nach. Man gewinnt so bis 80 Proc. des Goldgehaltes. Dieses ist die einfachste Art der Laugung. Saure Erze bedürfen einer vorhergehenden Laugung mit reinem Wasser in besonderen Gefäfsen und nachheriger Neutralisation am besten mit Kalk, weniger gut mit Natronlauge. Die eigentliche Cyanidlaugung dauert bei gewissen Schliegen mehrere Wochen, man kann aber so bis 98 Proc. des Goldgehaltes ausziehen. Bei Erzen, die noch andere auf Cyankalium einwirkende Schwermetalle enthalten, ist es nothwendig, die Laugung mit höchst verdünnter Cyankaliumlösung vorzunehmen. Es ist noch nicht festgestellt, ob und wie weit ein Gehalt des Cyankaliums an Schwefelkalium auf die Cyanidlaugung schädlichen Einflufs hat. An manchen Orten wendet man auch eine *Laugung* des Erzes mit *Chlorbrom* unter 3 bis 4 Atm. Druck an, welches durch Elektrolyse eines Lösungsgemenges von Chlor- und Bromkalium mit Hülfe von Kohleelektroden gewonnen wird. Auch ist vorgeschlagen worden, die Extraction mit *Cyankalium* unter Zuhülfenahme von *Brom* auszuführen, wobei die Reaction $4\,Au + 8\,KCN + 2\,Br + O + H_2O = 4\,KAu(CN)_2 + 2\,KBrO_3 + 2\,KOH$ sich vollzieht. Es soll eine bessere Ausbeute an Gold und schnellere Extraction des Erzes erreicht werden. Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, welche Art der Laugung vorzuziehen ist, so kann man sagen, dafs die Cyankalilaugung überall da angebracht ist, wo die Erze vorher nicht geröstet zu werden brauchen, wo dieselben keine pyritischen Bestandtheile enthalten und wo sie eher basisch als sauer sind. Die Chloration kann in allen Fällen mit Ausnahme bei Anwesenheit von Blei und von durch Säuren zersetzbaren Carbonaten nach entsprechender Vorbereitung des Minerals angewendet werden. Den durch Chloration gewonnenen Laugen wird das Gold durch *Fällung* mit Schwefelsäure und *Ferrosulfat* und endlich metallischem Eisen entzogen. Bei der Fällung der durch Cyankalilaugung gewonnenen Lösungen mit *Zink* ist darauf zu achten, dafs immer ein grofser Ueberschufs desselben und auch Ueberschufs an Cyankalium vorhanden sei und dafs die Lauge nicht zu schnell die Fällbottiche passire. Das gefällte Gold wird dann möglichst vom Zink mit Wasser abgeschlämmt und nach Abpressen desselben in Filterpressen unter Zusatz von Salpeter bei möglichst niedriger Temperatur geröstet,

um anhaftendes Zink wegzuoxydiren; endlich wird es noch unter Zusatz von Borax, Natriumbicarbonat, Sand oder Flufsspath umgeschmolzen und in Barren gegossen. Am häufigsten wird jetzt die elektrolytische Fällung der Cyankalilaugen angewendet. Die Lösung wird zwischen Bleikathoden, an welchen das Gold am besten haftet, und Eisenanoden elektrolysirt mit einer Stromdichte von 0,7 Amp. pro Quadratmeter und einer Spannung von 4 Volt bei 37,5 mm Elektrodenabstand, wobei sich die Lauge in beständiger Circulation befindet, um Stromverlust durch Wasserzersetzung zu vermeiden. Am Blei scheidet sich das Gold als festhaftender, aber leicht zu entfernender Niederschlag auch aus sehr stark verdünnten Lösungen ab, weshalb zur Laugung mit Vortheil verdünnte Cyankaliumlösung angewendet werden kann, wenn dieselbe nur genügend lange einwirkt, wodurch ein gröfserer Verlust an Cyankalium vermieden wird. An der Anode dagegen bildet sich Berliner Blau, welches durch Kochen mit Alkali in Ferrocyankalium und dieses durch Schmelzen mit Pottasche wieder in Cyankalium umgewandelt wird. Der Vortheil der elektrolytischen Fällung vor der Zinkfällung liegt in der Möglichkeit der gleich vortheilhaften Verarbeitung starker und verdünnter Lösungen, mögen dieselben überschüssiges Alkali enthalten oder nicht. Auch tritt bei der elektrolytischen Fällung nicht die Bildung von Kalkhydrat, Aluminiumhydroxyd oder Ferrihydroxyd auf, welche bei der Zinkfällung oft störend ins Gewicht fällt. Die mit Gold beladenen Bleikathoden werden in Barren umgegossen und dann cupellirt. Von Keith ist vorgeschlagen worden, die Laugung des Golderzes mit Cyankaliumlösung, welcher ein lösliches Quecksilbersalz zugesetzt worden ist, vorzunehmen, da sich Quecksilber durch Einwirkung des Goldes ausscheiden soll, welches seinerseits durch das Cyankalium wieder in das Doppelsalz übergeht. Es soll durch dieses Verfahren eine schnellere Laugung und eine erleichterte elektrolytische Abscheidung des Goldes erzielt werden. Die Elektrolyse wird vorgenommen mit Kupferkathoden, welche sich gleichzeitig während derselben amalgamiren und so das Gold besser festhalten. Als Kathodenflüssigkeit dient die Cyankaliumlauge. Durch ein Diaphragma getrennt stehen die Zink- oder Eisenanoden in einer Lösung von Ammoniumchlorid oder -sulfat. Es wird eine elektromotorische Kraft von nur 1 Volt angewendet. Zur *Reinigung* des Goldes wird dasselbe zunächst in einem Thontiegel, welcher in einem Graphittiegel steht, geschmolzen, und wenn das geschmolzene Gold eine glänzende, spiegelnde Oberfläche zeigt, direct in Barren gegossen, welche mit Schwefel- oder Salpeter-

säure und schliefslich mit Wasser, eventuell auch mit verdünnter Cyankaliumlösung gewaschen und endlich gehämmert werden. Zeigt das geschmolzene Gold keine glänzende Oberfläche, so mufs es affinirt werden. Eine Art der Affination ist die *Tiegelaffination*. Blei, Arsen und geringe Mengen von Schwefel werden durch Schmelzen mit etwas Salpeter und Borax entfernt. Gröfsere Mengen von Schwefel beseitigt man durch Eisen. Die Affination durch *Cupellation* ist der im Tiegel vorzuziehen. Zum Schlusse seiner Abhandlung bespricht der Verfasser eine Arbeit von Warwick über die Löslichkeit des Goldes in Cyankalium und über die Einwirkung einiger Metallcyanide auf diese Löslichkeit. Vor Allem ist zur Lösung des Goldes durch Cyankalium Sauerstoff erforderlich. Die Löslichkeit des Goldes steigt mit der Temperatur, weshalb auch der Arthur-Forrestprocefs in warmen Ländern am meisten Erfolg gehabt hat. Im Allgemeinen ist die Löslichkeit des Goldes in stärkeren Cyanidlösungen in derselben Zeit gröfser als in schwächeren, doch ist die Frage der Oekonomie hier zu berücksichtigen. Kupfer und Nickel üben auf die Löslichkeit des Goldes kaum eine Wirkung aus, Zink verhindert schliefslich die fernere Einwirkung der Cyankaliumlösung, da sich ein zinkhaltiger Niederschlag auf dem Golde bildet. Ein Gehalt an Goldchlorid dagegen bewirkt eine bedeutende Erhöhung der Aufnahmefähigkeit der Cyankaliumlösung für Gold, wahrscheinlich durch die Bildung von Chlorcyan (durch besondere Versuche wurde dargethan, dafs die Halogencyanverbindungen die lösende Kraft des Cyankaliums für Gold bedeutend erhöhen), welches seinerseits den zur Lösung nöthigen Sauerstoff entwickelt. Die Lösungskraft des Cyankaliums ist für reines Gold am gröfsten und nimmt ab mit dem Gehalte des letzteren an Silber. Zur Bestimmung des für die Laugung wirksamen Cyanides geht oft eine Behandlung der Lösung mit Kalkhydrat voraus, um die Doppelcyanide zu zersetzen, jedoch ist diese Umsetzung nicht so vollständig, dafs das wirksame Cyankalium genau bestimmt werden könnte. Es werden vielmehr durch diese Behandlung hauptsächlich suspendirte Theilchen niedergeschlagen. Zur Bestimmung des wirksamen Cyankaliums mit Jod müssen erst Alkalien neutralisirt und Carbonate in Bicarbonate übergeführt werden, was nach vorherigem Zusatz von Silbernitrat bis zur bleibenden Trübung durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator geschieht. Die Titration mit Jod ist bei Gegenwart von Zink nicht anwendbar. Am besten wird das wirksame Cyankalium bestimmt, indem man die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit

Schwefelnatrium fällt, den Ueberschufs des letzteren mit Bleioxyd entfernt und die filtrirte Flüssigkeit mit Silbernitrat titrirt. *Ltm.*

H. L. Sulman. Verbesserung in der Behandlung von Golderzen[1]. — Um die Goldflittern, welche zusammen mit den suspendirten kleinen Gesteinstheilen bei der Aufbereitung der Golderze vom Wasser weggeführt werden, niederzuschlagen, versetzt man das Wasser mit Seife und Kalkwasser oder einem Kalksalz und erhält so einen Niederschlag, der die Goldflitter zurückhält. *Op.*

Richard W. Lodge. Ueber die Behandlung gerösteter Golderze mit Brom[2]. — Es werden die Vortheile der Behandlung gerösteter Golderze mit Brom gegenüber der mit Chlor aufgezählt. Danach wird mit Brom eine bessere Ausbeute als mit Chlor erreicht, dann geht die Bromation schneller von statten als die Chloration, die Manipulationen der ersten Behandlung sind leichter auszuführen und die mit Brom gewonnene Lösung enthält weniger fremde Metalle als die mit Chlorkalk dargestellte. *Ltm.*

F. W. Dupré. Verfahren der Goldlaugerei[3]. — Eine Lösung von Chromsäure oder Chromaten in Salzsäure vermag, wie bekannt, Gold aufzulösen. Sind jedoch Schwefelmetalle (in dem Erz) zugegen, so werden nur diese gelöst. Wird der vorstehenden Lösung eine Thiosulfatlösung, z. B. Natriumthiosulfat, zugesetzt, so löst diese das Gold aus, scheidet es aber sofort wieder als Schwefelgold aus, während die übrigen (natürlichen) Schwefelmetalle fast gar nicht gelöst werden. — Gold enthaltende Materialien (Erze u. dergl.) werden hiernach mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, der ein geeignetes Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Chromate, Chlorate oder Bromate und aufserdem ein Thiosulfatsalz zugesetzt wurden, behandelt. Sämmtliches Gold wird hierdurch in Schwefelgold umgewandelt, welches nach Abziehen der Lösung mittelst Natriumsulfid oder dergleichen gelöst werden kann. *Op.*

J. C. Montgomerie. Verbesserungen in der Extraction von Gold und Silber aus Erzen oder Verbindungen derselben[4]. — Man mischt die gepulverten Erze mit Natriumsuperoxyd oder einem anderen Superoxyd eines Alkalimetalls und behandelt sie darauf mit einer Lösung von Cyankalium, der man eventuell ein Nitrat oder Nitrit zufügen kann. Die Einwirkung vollzieht man in geschlossenen Gefäfsen, in welche man Sauerstoff oder Luft

---

[1] Engl. Pat. Nr. 24939; Chem. Soc. Ind. J. **14**, 161. — [2] Chemikerzeit. **19**, Rep. 224. — [3] D. R.-P. Nr. 83975. — [4] Engl. Pat. Nr. 20343; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 956.

unter Druck eintreten läfst. Die so erhaltenen Lösungen werden durch Holzkohle filtrirt, auf welcher sich die edlen Metalle abscheiden. Das Filtermaterial wird von Zeit zu Zeit durch directe Erwärmung, überhitzten Dampf, heifse Luft oder ein anderes Mittel wieder wirksam gemacht, ohne dafs die abgeschiedenen Metalle entfernt werden. *Op.*

J. S. Maclaurin. Die Einwirkung von Cyankaliumlösungen auf New-Zealand-Gold und -Silber[1]. — Der Verfasser hat zunächst experimentell festgestellt, dafs zur Lösung des Goldes durch Cyankaliumlösung Sauerstoff erforderlich ist; dann hat er weiter untersucht, in welcher Weise sich bei Zutritt der Luft die Löslichkeit des Goldes in Cyankaliumlösungen mit deren Concentration ändert. Er hat gefunden, dafs die Löslichkeit in 50proc. Cyankaliumlösung ziemlich gering ist und mit der Abnahme der Concentration steigt bis zu einem Gehalte an 0,25 Proc. KCN, um dann bei geringerer Concentration schnell bis auf Null zu fallen. Ebenso wie das Gold verhält sich auch das Silber. Der Grund für diese Erscheinung liegt hauptsächlich darin, dafs die Löslichkeitscurve des Sauerstoffs in Cyankaliumlösung fast gleich verläuft mit der der untersuchten Metalle. Wenn aber die Löslichkeit der Metalle nur von der des Sauerstoffs abhinge, so müfste das Verhältnifs von Löslichkeit des Metalles zu der des Sauerstoffs bei allen Concentrationen der Cyankaliumlösung constant sein. Dies ist aber nicht der Fall, es nimmt vielmehr dasselbe mit der Abnahme der Concentration der Cyankaliumlösung zu. Es hängt die Löslichkeit von Gold und Silber in Cyankaliumlösung in zweiter Linie mit ab von der Viscosität des Lösungsmittels. Je gröfser die Viscosität desselben ist, um so langsamer nur kann der Sauerstoff zur Lösung der Metalle beitragen. Endlich ist das Verhältnifs der Menge des gelösten Goldes zu der des gelösten Silbers in Cyankaliumlösung gleicher Concentration annähernd gleich dem Verhältnifs der Atomgewichte beider Metalle. *Ltm.*

G. A. Goyder. Bericht über Experimente bezüglich des Chemismus des Cyanidprocesses, und Notizen über seine Ausführung: Ein neuer Procefs zur Bestimmung der Cyanide; Löslichkeit von Gold in Doppelcyaniden und in Salzsäure; Phenolphtaleïn als ein Indicator, um Cyankalium zu titriren[2]. — Die Bestimmung des freien Cyankaliums neben Doppelcyaniden durch Silbernitrat ist auch bei Anwendung von Jodkalium als Indicator nicht scharf,

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 199—212. — [2]) Chem. News 72, 80—82 u. 95—97.

hängt vielmehr aufserordentlich stark von der Verdünnung der Lösung ab; sie wird aber ganz genau, wenn die Lösung durch Kalilauge alkalisch gemacht wird, da dann das Doppelcyanid zersetzt und in Cyankalium umgewandelt wird. Eventuell mufs natürlich dann der Titration der alkalischen Flüssigkeit eine Filtration zur Entfernung des gefällten Metallhydroxyds vorausgehen. Freies Cyankalium läfst sich aber neben Doppelcyaniden durch Salzsäure bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator bestimmen, da dasselbe alkalisch auf diesen Indicator wirkt. Man fügt so lange $^{1}/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Flüssigkeit, bis die rothe Farbe verschwindet. Nach eingehender Besprechung von Verbesserungen an Apparaten giebt der Verfasser dann genaue Tabellen, welche die Cyanidlaugung in ihrer technischen Anwendung und vergleichsweise im Laboratoriumsversuche verfolgen lassen. Feldtmann hatte gefunden, dafs Cyanwasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff dieselbe lösende Kraft wie Cyankalium besitzt, der Verfasser stellte aber fest, dafs Cyanwasserstoff bedeutend langsamer lösend auf Gold wirkt als Cyankalium. Fernere Versuche des Verfassers zeigen, dafs es wohl nöthig ist, die tailings möglichst zu zerkleinern, wenn anders fast alles Gold ausgebracht werden soll, sei es durch Cyanid oder durch Bromation. Einige Doppelcyanide wirken auch lösend auf Gold, so z. B. Kaliumzinkcyanid, jedoch dieses nur mit dem dritten Theile der Geschwindigkeit des Cyankaliums, indem sich die Reactionen vollziehen:

$$K_2Zn(CN)_4 + Au_2 + O = 2KAu(CN)_2 + ZnO \text{ und}$$
$$4K_2Zn(CN)_4 + 4Au + 3O_2 = Zn[Au(CN)_4]_2 + 2KAu(CN)_4 + 3Zn(OK)_2.$$

Kaliumkupfercyanid wirkt ähnlich, wenn auch schwächer lösend auf Gold, Kaliumquecksilbercyanid scheint aber keine lösende Wirkung zu besitzen. Es ist wohl möglich, dafs die Anwesenheit der Doppelcyanide einen grofsen Einflufs auf das Gelingen der Cyanidlaugung ausüben. *Ltm.*

G. Kroupa. Die Anlage für den Cyanidprocefs in Worcester [Transvaal] [1]). — Beim Goldgewinnungsprocefs nach Siemens u. Halske wird das Gold aus den Cyanidlaugen nicht wie beim Mac Arthur-Forrest-Verfahren durch Zink, sondern durch den elektrischen Strom ausgefüllt. Hierdurch wird namentlich aus den schwachen Cyanidlösungen erst eine rentable Goldgewinnung möglich. Als Kathode hat sich die Anwendung von Quecksilber nicht bewährt, da bei der geringen Goldmenge eine Gewinnung desselben

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 43, 583—585; Ref.: Chem. Centr. 66, II, 1136—1137.

aus dem Quecksilber auf mechanischem Wege nicht möglich ist, und die Destillation zu grofse Verluste an Quecksilber verursachen würde. Um eine senkrechte Anordnung der Kathoden, die natürlich bei Anwendung reinen Quecksilbers unmöglich ist, herbeizuführen, ist die Verwendung von amalgamirten Kupferplatten (Pelatan-Clerici) empfohlen worden. An diesen haftet aber das Gold nicht fest genug. Dagegen sind dünne Bleibleche als Kathodenmaterial sehr geeignet, da diese sehr billig sind, das Gold fest haftet und sich trotzdem leicht von denselben trennen läfst. Um nun eine möglichst grofse Kathodenoberfläche zu erzielen, welche zur guten Ausnutzung des elektrischen Stromes, ohne dafs Wasserzersetzung eintritt, neben beständiger Circulation der Lauge unbedingt nothwendig ist, werden 87 Rahmen mit drei Bleiblechen in jedem Bade angebracht, so dafs die Kathodenoberfläche in jedem Bade 145,64 qm beträgt. Als Anodenmaterial dienen Eisenbleche, woran sich durch Oxydation Eisenoxyd bildet, welches sich mit dem beim Laugen der Golderze mit Cyankalium entstandenen Kaliumferrocyanid in Berliner Blau umsetzt. Aus diesem wird mit Natronlauge und endlich durch Schmelzen mit Pottasche wieder Cyankalium zurückgewonnen. Ungeeignet als Anodenmaterial ist Kohle, da dieselbe zerfällt und dann das Cyankalium zersetzt. Auch Zink ist nicht vortheilhaft, da in der Lauge ein Niederschlag von Zinkferrocyanid entstehen würde. Die Elektrolyse selbst wird mit einer Stromdichte von 0,6 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche und mit 7 Volt Spannung ausgeführt, da nur so ein harter, am Blei haftender Goldniederschlag entsteht. Aufserdem wird eine nur geringe Abnutzung der Anoden und wenig Kraftverbrauch zur Stromerzeugung gewährleistet. Mit Ausnahme der Goldfällapparate ist die Anlage dieselbe wie beim Mac Arthur-Forrest-Verfahren. *Ltm.*

G. Kroupa. Die Anlage für den Cyanidprocefs in Worcester [Transvaal]. [Modification von Siemens u. Halske[1].] — In Worcester werden nach dem Cyanidprocefs die sogenannten tailings verarbeitet. Dieselben werden zuerst mit einer sehr schwachen alkalischen Cyankaliumlösung behandelt, um organische Verbindungen und namentlich saure Salze, welche beim eigentlichen Laugen Verluste an Cyankalium herbeiführen würden, zu entfernen. Dann werden dieselben mit einer starken, 0,05- bis 0,08 proc., und zwar alle drei bis fünf Stunden erneuerten Cyan-

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **43**, 598—600; Ref.: Chem. Centr. **67**, I. 71—72.

kaliumlösung und dann mit einer schwächeren, 0,01 proc. behandelt. Endlich wird mit Wasser nachgewaschen und die Lösungen werden unter Anwendung von Bleikathoden elektrolysirt. Diese werden jeden Monat einmal durch frische ersetzt; die mit 2 bis 12 Proc. Gold bedeckten Kathoden werden nach dem Umschmelzen durch Abtreiben von dem Blei befreit; man gewinnt auf diese Weise bis 74 Proc. des in den tailings enthaltenen Goldes. Der grofse Vortheil des elektrolytischen Verfahrens vor dem von Mac Arthur-Forrest liegt vor Allem in dem viel geringeren Verluste an Cyankalium (12 g gegen 113 g pro Tonne) beim Ausbringen des Goldes; aufserdem kann das Gold elektrolytisch mit demselben Vortheile in saurer, neutraler und alkalischer Lösung gewonnen werden. Bei Laugung von kupferhaltigem Erz wird nach dem Vorschlage von Feldtmann eine 5 proc. Cyankaliumlösung angewendet, wenn die Menge des Kupfers genügt, um eine solche von 1 Proc. Gehalt zu zersetzen. Auf diese Weise ist es möglich, bis 70 Proc. des Goldes auszubringen. *Ltm.*

Henry Livingstone Sulman u. Frank Litherland Teed. Verfahren zum Auslaugen von Edelmetallen mit Hülfe von Cyanverbindungen [1]). — Um mit Hülfe von Cyanverbindungen (Cyankalium) die Edelmetalle aus ihren Erzen und dergleichen schnell und vollständig zu lösen, wird dem Lösungsmittel eine Halogenverbindung des Cyans, z. B. Chlor-, Brom- oder Jodcyan, zugesetzt. Der Lösungsprocefs findet hierbei nach folgender chemischer Gleichung statt: $CNBr + 3KCN + 2Au = 2KAu(CN)_2 + KBr$. Die Cyanhalogenverbindungen werden durch Zusatz von Chlor, Brom oder Jod zu Cyanverbindungen der Alkalien oder Erdalkalien in Lösung in solchem Verhältnifs hergestellt, dafs ein gewisser Theil der letzteren durch das Halogen unbeeinflufst bleibt. *Op.*

J. J. Hood. Verbesserungen in der Extraction von Metallen [2]). — Man mischt der zur Extraction von Erdmetallen dienenden alkalischen Cyanidlösung ein Quecksilber- oder Bleisalz bei. Es wird hierdurch die Auflösung des Goldes, welches das Quecksilber oder das Blei verdrängt, beschleunigt. Zur Ausfällung der Metalle bedient man sich eines Zinkkupferpaares. *Op.*

A. E. Morgans. Eine verbesserte Methode zur Extraction von Edelmetallen aus ihren Erzen [3]). — Als Lösungsmittel schlägt der Verfasser Chlorcyan in gasförmigem oder flüssigem Zustande vor. Man übergiefst die, wenn nöthig, gerösteten Erze in dem

---

[1]) D. R.-P. Nr. 83292. — [2]) Engl. Pat. Nr. 14155; Chem. Soc. Ind. J. 14, 808. — [3]) Engl. Pat. Nr. 18279; Chem. Soc. Ind. J. 14, 973.

Extractionsgefäſse mit einer Cyankaliumlösung und leitet Chlor ein. Es genügen meist Lösungen von $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ Proc. zur Extraction, doch müssen zuweilen concentrirtere Lösungen angewandt werden. Man kann das Chlorcyan auch durch Behandlung von Cyankaliumlösung mit Chlorkalk bereiten. *Op.*

J. S. Mac Arthur. Verbesserungen im Fällen von Edelmetallen aus Cyanidlösungen [1]). — Enthält die Lösung auſser Gold und Silber kein anderes Metall, so fällt man am besten mit einem Gemisch aus Zink und reinem Bleischrot, wobei sich die Metalle auf dem Zink und dem Blei absetzen. Ist Kupfer in der Lösung, so wendet man Zink an, das durch kurzes Eintauchen in Bleiacetatlösung einen schwammigen Ueberzug von Blei erhalten hat. Hierdurch wird die Bildung einer zusammenhängenden Schicht Kupfer auf dem Zink, welches dessen reducirende Wirkung verhindert, vermieden. Quecksilber wird vor dem Zusatze des Zinks durch Bleischrot aus der Lösung entfernt, wobei auch etwas Silber fällt. *Op.*

John Enequist. Die Verwerthung der Abfallsäure von der Gold- und Silberscheidung [2]). — Der Verfasser beschreibt zunächst die Scheidung mit Schwefelsäure. Das Metall wird vorerst auf eine Zusammensetzung 2 Thle. Silber zu 1 Thl. Gold gebracht und dann durch Umschmelzen in eine zur Scheidung geeignete Form gegossen. Dann wird es fünf bis sechs Stunden, zunächst mit schwächerer Schwefelsäure, dann mit stärkerer so lange eventuell wiederholt behandelt, bis das ungelöst bleibende Gold nach dem Schmelzen mit Knochenkohle und Natronsalpeter eine Feinheit von 997 bis 998 besitzt. Die von der zweiten Behandlung abfallende Säure wird dann zur erstmaligen Scheidung neuer Mengen Metalls gebraucht. Die abfallende silberhaltige Säure wird auf 20° B. verdünnt und dann vom Silber durch Kupfer befreit. Das ausgeschiedene Silber enthält schwefelsaures Blei und alle die Metalle, welche durch Kupfer aus schwefelsaurer Lösung gefällt werden. Nach der Schmelzung mit Knochenkohle und Salpeter hat es trotzdem eine Feinheit von 999. Die abfallende Säure wird durch Dampf bis auf 40° B. concentrirt und ergiebt beim Abkühlen eine Krystallisation von Kupfervitriol. Die Mutterlauge scheidet oft beim Stehen erneut Kupfervitriolkrystalle ab, die aber durch Umkrystallisiren von zu viel anhaftender Säure befreit werden müssen. Die nun verbleibende Mutterlauge wird als Abfallsäure an chemische

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 8184; Chem. Soc. Ind. J. 14, 369. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 14, 947—950.

Fabriken verkauft. Sie enthält ungefähr 43,5 Proc. H_2SO_4 und 6,7 Proc. Kupfervitriol. Meist ist sie zur directen Verwendung als Säure wegen des Kupfergehaltes ungeeignet, nur zur Zersetzung des holzessigsauren Kalkes ist sie nach Vermischen mit stärkerer Säure zu verwenden. Man verarbeitet dieselbe jetzt auf Eisenvitriol, indem man sie nach Verdünnung auf 10 bis 12° B. mit Abfalleisen behandelt, zuletzt unter Erwärmung mit Dampf bis zu einer Stärke von 40° B. Man läſst dann krystallisiren, ohne das fallende Kupfer zu beachten. Dasselbe könnte aber als Cementkupfer Verwendung finden. Eine zweite Art der Verarbeitung ist die durch Elektrolyse auf Kupfer und Schwefelsäure. Endlich wird drittens die Abfallsäure zum Zwecke der Verwendbarmachung nach und nach durch directe Feuerung, z. B. durch Anbringung der Pfannen über den Schwefelbrennern, bis zu 62° B. concentrirt, wobei während der Abkühlung derselben (sie wandert aus einer Pfanne in die andere in derselben Richtung wie die Flamme der Feuerung) und später beim Stehen in Kühlbottichen wasserfreies Kupfersulfat auskrystallisirt. Die Mutterlauge, welche 60° B. zeigt, ist hellbraun von Eisen und organischer Substanz gefärbt und enthält 2 Proc. an Schwefelsäure weniger als Handelssäure von 60°. Sie kann ohne irgend welchen Nachtheil Verwendung finden in der Sodafabrikation, während mit derselben gewonnenes Bisulfat eine geringe grünliche Farbe zeigt. Weiter ist sie geeignet für die Essigsäure- und Alaunfabrikation. Wenn man auch den Mindergehalt an wirklicher Säure in dieser wiedergewonnenen Säure gegenüber der Handelsschwefelsäure in Betracht zieht, so ist die erstere dennoch billiger, auch wenn das gleichzeitig abfallende Kupfersulfat nicht verwerthet würde. Dasselbe wird aber in Wirklichkeit verwerthet und durch Lösen und sehr langsames Abkühlen der höchstens 44° B. starken und 6 bis höchstens 10 Proc. Säure enthaltenden Lösung marktfähig gemacht. Der Säuregehalt ist aber nothwendig, um das Mitkrystallisiren von Eisen- und Nickelsulfat zu vermeiden. Der Verfasser hofft, eine Concentration der Säure in Platin- oder Eisengefäſsen nach Gewinnung des Kupfersulfates bis auf 66° B. und Entfärbung derselben mit Kaliumpermanganat erreichen zu können. Zum Schlusse bringt er eine eingehende Gewinnberechnung der Ausnutzung der Abfallsäure, welche derselben eine gute Zukunft verspricht. *Ltm.*

T. K. Rose. Notiz über Bildung von krystallinischem Münzgold[1]. — Wenn Münzgold geschmolzen wird, so erstarrt es für

[1]) Chem. Soc. J. 67, 552—556.

gewöhnlich ganz homogen. Das untersuchte Metall enthielt 91,67 Proc. Au; 1,15 Proc. Ag und 7,18 Proc. Cu. Wenn dem geschmolzenen Metalle aber geringe Zusätze von Blei oder Wismuth gegeben werden, so zeigt das erstarrte Metall einen krystallinischen Bruch und ist bedeutend spröder geworden. Aufserdem zeigt die Analyse verschiedener Theile einer von solchem mit Zusatz versehenen Metalle gegossenen Kugel, dafs der Kugelmittelpunkt sowohl an Gold, wie an Silber am reichsten ist, während der Gehalt an beiden nach der Oberfläche zu etwas abnimmt. Es wirkt in diesem Sinne Blei stärker als Wismuth, vorausgesetzt, dafs gleiche Mengen beider Metalle zugesetzt wurden. Den Grund für dieses Verhalten von Blei und Wismuth sucht der Verfasser darin, dafs, während die Erstarrung der geschmolzenen Goldkugel von der Oberfläche aus vor sich geht, diese beiden Metalle erst bei niedrerer Temperatur erstarren, als die anderen im Münzgolde enthaltenen Bestandtheile, dafs dann in Folge der gröfseren Lösungsfähigkeit von Blei und Wismuth für Gold und Silber im Vergleich zu Kupfer diese von dem noch nicht erstarrten Blei oder Wismuth mit nach dem Centrum der Kugel geführt werden. *Ltm.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Ueber den Erstarrungspunkt von Gold und Silber [1]). — Die Verfasser haben mit Hülfe eines Platinpyrometers, System Callendar-Griffiths, nachdem sie denselben in drei Punkten, dem Gefrierpunkte und dem Siedepunkte des Wassers und dem Siedepunkte des Schwefels (444,53°), mit dem Luftthermometer verglichen hatten, den Erstarrungspunkt (freezing point) des Silbers zu 960,7° und den des Goldes zu 1061,7° C. ermittelt. Es weichen diese Zahlen ab von denen Callendar's, weil dieser Forscher als dritten Aichungspunkt des Pyrometers den von Becquerel und Deville angegebenen Schmelzpunkt des Silbers 945° verwendet hatte. Die Verfasser haben dann weiter untersucht, ob die Angabe Le Chatelier's richtig ist, dafs der Schmelzpunkt des Silbers durch Absorption von Wasserstoff herabgedrückt werden kann und die Bestimmung desselben in einer oxydirenden Atmosphäre vorgenommen werden sollte. Sie haben im Gegentheil gefunden, dafs der Erstarrungspunkt des Silbers am höchsten und constant während der Dauer des Erstarrens in einer reducirenden Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas ist, dagegen in einer oxydirenden Umgebung durch Aufnahme von Sauerstoff, welcher das bekannte Spratzen verursacht, beträchtlich herabgedrückt wird. Die Erniedrigung des

[1]) Chem. Soc. J. 67, 1024—1029.

Schmelzpunktes durch Wasserstoff, welche Becquerel u. Deville beobachteten, glauben die Verfasser einer möglichen Veränderung oder wenigstens Beeinflussung des von diesen Forschern angewendeten Pyrometers zuschreiben zu müssen. *Ltm.*

Moldenhauer. Goldpurpur und Rubinglas [1]). — Der Verfasser giebt einen kurzen Abrifs der Geschichte des Goldpurpurs und des Rubinglases. Der Goldpurpur ist zuerst von Cassius dargestellt worden. Es werden heute zwei Methoden zu dessen Gewinnung angewendet: die eine besteht in der Reduction von Goldchlorid mit Zinnchlorür (Cassius), die andere in der Behandlung einer Gold-Silber-Zinnlegirung mit Salpetersäure. Der Streit über die Natur des Goldpurpurs, dafs das Gold entweder als rothes Oxydul oder als Metall im Purpur enthalten sein sollte, ist durch die Arbeiten von Max Müller, welcher mit Gold auch andere Oxyde als das des Zinns zu färben vermochte, zu Gunsten der zweiten Ansicht entschieden worden. Das Goldrubinglas wird in der Weise hergestellt, dafs man dem Glasflusse etwas Gold zumischt. Beim Erkalten erhält man ein fast farbloses Glas; durch Anlassen desselben aber bis fast zum Erweichen tritt dann die prachtvolle Purpurfarbe auf. Merkwürdig dabei ist, dafs verschiedene Glassorten zur Erreichung derselben Farbintensität verschiedener Goldmengen bedürfen. *Ltm.*

Thomas Kirke Rose. Die Dissociation von Goldchlorid [2]). — Der Verfasser hat durch seine Untersuchungen festgestellt, dafs die Dissociation des Goldtrichlorids in einer Chloratmosphäre etwas oberhalb 70° beginnt. Die Dissociationsspannung ist bei 70° noch 0, dieselbe steigt bis zum Schmelzpunkte des Goldchlorids, welcher bei 288° liegt, ziemlich regelmäfsig an, die Berechnung stimmt auch annähernd mit der Beobachtung überein. Oberhalb des Schmelzpunktes ist die beobachtete Spannung dagegen ziemlich bedeutend niedriger als die berechnete, so dafs die nach den Beobachtungen construirte Spannungscurve am Schmelzpunkte einen Knick aufweist. Die Bestimmungen hatte der Verfasser sämmtlich mit nicht vollkommen trockenem Goldchlorid angestellt. Einige Versuche mit einem möglichst getrockneten Präparate zeigten eine bedeutende Herabminderung der Dissociationsspannungen, so dafs die Vermuthung Armstrong's, dafs vollkommen trockenes Goldchlorid keine bestimmten Dissociationsspannungen besitze, und ganz trockenes Chlor sich

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 183—184. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 881—904.

wahrscheinlich nicht mit vollkommen trockenem Gold vereinigen würde, gerechtfertigt erscheint. Die Flüchtigkeit des Goldchlorids in einer Chloratmosphäre beginnt bei 180°, steigt dann mit der Temperatur und erreicht beim Schmelzpunkte desselben (288°) ein Maximum, dann nimmt dieselbe ab und erreicht bei ungefähr 800° ein Minimum, um dann wieder stark zuzunehmen. Hiermit sind die Beobachtungen von Debray und Boyle bestätigt, während die von Krüfs widerlegt zu sein schienen. *Ltm.*

Thomas Kirke Rose. Einige physikalische Eigenschaften der Goldchloride [1]). — In einer Chloratmosphäre bei einem Drucke von 2 Atm. schmilzt das Goldtrichlorid bei 288° zu einer schwarzen, das Glas nicht benetzenden Flüssigkeit. Die Gegenwart von Goldmonochlorid drückt diesen Punkt so gut wie gar nicht herab. Die Bestimmung der specifischen Gewichte, welche in concentrirter Schwefelsäure geschah, ergab für AuCl 7,4; für ein Gemenge von AuCl und $AuCl_3$ 5,1 und für sublimirtes in schönen rothen Prismen krystallisirtes Goldtrichlorid 3,9. Daraus berechnet sich das Molekularvolumen für AuCl zu 32 und für geschmolzenes $AuCl_3$ zu 70. *Ltm.*

A. Ditte. Ueber das Goldsulfid [2]). — Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale Lösung von Goldchlorid entsteht eine tiefbraune Flüssigkeit, welche sich unverändert filtriren läfst, aus welcher aber durch Salzsäure Goldsulfid gefällt wird. Es ist dies dasselbe Goldsulfidhydrosol, welches Schneider (JB. f. 1891, S. 610) durch Dialyse einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Goldcyanid in Cyankalium erhalten hatte. Wenn man das gewöhnliche, gefällte Goldsulfid in Natriumsulfidlösung bringt, so entsteht eine orangerothe Lösung, welche beim Eindampfen im Vacuum farblose Krystalle von der Zusammensetzung $Au_2S.2Na_2S.20H_2O$ ausscheidet, die mit Wasser eine farblose Lösung geben. Aus derselben wird durch Säuren Goldsulfid gefällt. War die Natriumsulfidlösung nur in geringem Ueberschusse im Verhältnifs zum Goldsulfid, so entsteht statt des vorher beschriebenen Doppelsulfides beim Eindunsten das Salz $Au_2S.Na_2S.10H_2O$. Aus der Mutterlauge scheidet sich dann manchmal ein goldfreies Salz $Na_2S_2.8H_2O$ aus. Beim Auflösen des Goldsulfides in Natriumsulfid wird dasselbe demnach in Sulfür reducirt. Die Entschwefelung des Goldsulfides geht aber noch weiter, wenn dieses sich im Vergleich zum Natriumsulfid im Ueberschusse befindet: dann

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 905—906. — [2]) Compt. rend. 120, 320—322; Bull. soc. chim. 13, 380—383.

scheiden sich oft kleine, grüngelbe Krystalle von Gold ab. Daher kommt es auch, daſs Natriumpolysulfid nicht im Stande ist, Goldsulfid zu lösen, da es keinen Schwefel mehr aufnehmen kann. Wendet man an Stelle von Natriumsulfid Kaliumsulfid an, so zeigen sich ganz analoge Verhältnisse, nur ist ein Doppelsulfid des Goldes entsprechend seiner groſsen Löslichkeit und hygroskopischen Eigenschaften schwerer zu isoliren. Es besitzt die Zusammensetzung $Au_2S . 4K_2S . 12H_2O$. *Ltm.*

Platinmetalle.

Edward Sonstadt. Mittheilung über die Reduction von Kaliumplatinchlorid [1]). — Zur Reduction von Kaliumplatinchlorid zu metallischem Platin empfiehlt Sonstadt metallisches Quecksilber, welches mit dem Platinsalz innig verrieben wird. Das Gemenge wird erst sehr langsam, dann immer stärker erhitzt, bis alles Quecksilber vertrieben ist. Der Vorgang verläuft je nach den Quecksilbermengen nach den Gleichungen:

$$2K_2PtCl_6 + 4Hg = 2KCl + Pt + 4HgCl,$$
$$2K_2PtCl_6 + 2Hg = 2KCl + Pt + 2HgCl_2.$$ *Bs.*

M. Carey Lea. Ueber einige neue Darstellungsmethoden von Platinochloriden und die wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorides [2]). — Die bisherigen Methoden zur Herstellung von Platinochloriden erscheinen dem Verfasser nicht einwandsfrei; er hat daher nach neuen gesucht und zwei Verfahren gefunden, welche beide gute Ausbeuten liefern. Die erste der beiden Methoden nennt er die Kaliumbisulfitmethode. Man erwärmt hiernach 12 g Kaliumplatinchlorid und 9 g Bisulfit auf 160 g Wasser in einem bedeckten Gefäſse mäſsig auf dem Wasserbade. Die Reaction nimmt 10 bis 12 Stunden in Anspruch und ihre Beendigung ist an der rein rothen Färbung der Lösung zu erkennen. Dann wird bis zu beginnender Krystallisation eingedampft. Die zweite Methode wird als Alkalihypophosphitmethode bezeichnet. Unterphosphorigsaures Alkali vermag sehr groſse Mengen Platinsalz zu reduciren. Am vortheilhaftesten erscheint es, auf 9 Gew.-Thle. Platinchlorid 1 Thl. Kaliumhypophosphit zu verwenden. An Wasser wird etwa das 30fache der Menge des Platinchlorides zugesetzt. Auf einem auf 80 bis 90° erhitzten Dauerbad vollzieht sich die Reaction in 18 bis 20 Stunden ohne Ueberwachung. Durch höhere Temperatur als 100° wird die Reaction sehr be-

[1]) Chem. Soc. J. **67**, 984—985. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **8**, 121—125.

schleunigt, geht aber leicht zu weit. Es entsteht dann wahrscheinlich ein Platinsubchlorid, dessen Reactionen mit denen des Silbersubchlorides in Analogie zu stehen scheinen. *Bs.*

Léon Pigeon. Ueber eine neue Herstellungsmethode von Wasserstoffplatinchlorür und seinen Salzen [1]. — Pigeon empfiehlt das Baryumdithionat zur Reduction von Platinchloriddoppelsalzen. Reine Säure erhält man nach der Gleichung: $BaPtCl_6 + BaS_2O_6 + 2H_2O = H_2PtCl_4 + 2HCl + 2BaSO_4$. *Bs.*

Peter Klason. Ueber die Constitution von Platinverbindungen [2]. — Der Verfasser discutirt eingehend die verschiedenen Möglichkeiten, die Constitution der Platinammoniakverbindungen sowie der ähnlichen Complexverbindungen zu erklären, und stellt sich dabei im Gegensatz zu den Anschauungen Werner's. In den zwei folgenden Abhandlungen legt der Verfasser dann einen Theil seiner experimentellen Grundlagen für die von ihm entwickelten Anschauungen, welche sich in Kürze nicht wiedergeben lassen, nieder. *Bs.*

Peter Klason. Ueber Platindiammoniakdipyridinverbindungen [3]. — Die Versuche dieser Abhandlung lehren, daſs, wenn man die Constitution der Metallammoniake erforschen will, man mit sehr sanfter Hand eingreifen muſs und ungeachtet dessen nicht sicher ist, nicht durch innere Umlagerungen irregeführt zu werden. *Bs.*

Robert E. Barnett. Mittheilung über die Bildung von Platinpyrophosphat [4]. — Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyddämpfen bei Gegenwart von Sauerstoff auf rothglühendes Platin entsteht Platinpyrophosphat, PtP_2O_7, als gelbes, schweres, unlösliches Pulver. *Bs.*

A. Joly und E. Leidié. Wirkung des Erhitzens auf die Alkalidoppelnitrite der Metalle der Platingruppe: Iridiumverbindungen [5]. — Durch Erhitzen von Kaliumiridiumnitrit auf 440° und langes Auswaschen mit destillirtem Wasser wird schlieſslich ein Körper erhalten, den die Verfasser als $Ir_6K_2O_{13} = 6IrO_2K_2O$ bestimmen und als Salz einer hochmolekularen Iridiumsäure ansehen. Durch Ausführung der Zersetzung bei beginnender Rothgluth wird ein Körper erhalten, dem möglicher Weise die Formel $12IrO_2.K_2O$ zukommt. *Bs.*

W. Palmaer. Ueber die Iridiumammoniakverbindungen [6]. —

[1] Compt. rend. 120, 681—682. — [2] Ber. 28, 1477—1489. — [3] Ber. 28, 1489—1492. — [4] Chem. Soc. J. 67, 513—514. — [5] Compt. rend. 120, 1341—1343. — [6] Zeitschr. anorg. Chem. 16, 320—386.

Eine sehr ausführliche Untersuchung, deren Resultate in den Einzelheiten im Original eingesehen werden müssen und die hier nur durch ein ausführliches Inhaltsverzeichnifs skizzirt sei. *I. Einleitung.* A. Zur Nomenclatur der Ammoniakverbindungen dreiwerthiger Platinmetalle. B. Aeltere Untersuchungen über die Iridiumammoniakverbindungen. C. Das Material (für Palmaer's eigene Untersuchungen 70 g Kaliumiridiumchlorid, 250 g Osmiumiridium, 50 g reines Iridium von Johnson, Matthey und Co., London). D. Methode der Analyse. *II. Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen des Iridiums. III. Pentaminverbindungen*, $Ir(NH_3)_5YX_2$. A. Pentaminchlorverbindungen, $Ir(NH_3)_5ClX_2$. Reactionen der Pentaminchlorosalze. B. Pentaminbromverbindungen, $Ir(NH_3)_5BrX_2$. Reactionen der Pentaminbromosalze. C. Pentaminjodoverbindungen, $Ir(NH_3)_5JX_2$, und Reactionen derselben. D. Pentaminnitratoverbindungen, $Ir(NH_3)_5NO_3X_2$, und deren Reactionen. *IV. Aquopentaminverbindungen*, $Ir(NH_3)_5H_2OX_3$. Reactionen der Aquopentaminsalze. *V. Hexaminverbindungen*, $Ir(NH_3)_6X_3$. Reactionen der Hexaminsalze. Eine Fortsetzung der umfangreichen Untersuchungen soll erfolgen. *Bs.*

Edgar F. Smith und Harry B. Harris. Elektrolytische Bestimmung von Ruthenium [1]. — Die Verfasser haben elektroanalytische Methoden ausgearbeitet, mit Hülfe deren die Abscheidung des Rutheniums aus Dinatriumphosphat enthaltenden Elektrolyten gelingt, ebenso in gleicher Lösung die Trennung des Rutheniums von gleichzeitig anwesendem Iridium. Bei Rhodium, das sich aus gleicher Lösung elektrolytisch gut abscheiden läfst, kann diese Trennung von Iridium nicht ausgeführt werden; während Platin und Palladium sich wieder wie Ruthenium verhalten. *Bs.*

L. Brizard. Einige Silbersalze des Nitrosorutheniums [2]. — Fügt man Silbernitrat zu den Chloriden der Metalle der Platingruppe, so entstehen meist gefärbte, lackähnliche Niederschläge, deren Zusammensetzung mit der Concentration der Lösung sich ändert. Setzt man zu dem Doppelsalz der Chloride von Kalium- und Nitrosoruthenium Silbernitrat, so entsteht ein lackartiger, mehr oder weniger rothgefärbter Niederschlag. Behandelt man dieses Doppelsalz mit ammoniakalischer Silberchloridlösung, so fällt ein krystallinischer, rother Niederschlag von der Zusammensetzung $RuNOCl_3 2AgClNH_3$ aus, der in Ammoniak löslich, in

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 349—350; übersetzt nach Amer. Chem. Soc. J. 17, 652. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 1092—1093.